

**LOKALE FELDKORREKTUREN IN DER INVERSEN,
MIKROSKOPISCHEN D E K VON LITHIUM
UND IHRE BEDEUTUNG
FÜR DAS PHONONSPEKTRUM**

Harald Roth-Seeфрид

1975



LOKALE FELDKORREKTUREN
IN DER
INVERSEN, MIKROSKOPISCHEN D E K VON LITHIUM
UND
IHRE BEDEUTUNG FÜR DAS PHONONSPEKTRUM

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Physik
der Ludwigs-Maximilian-Universität München

vorgelegt
von

Harald Roth-Seefrid

München, im Juli 1974

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Bross
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Sizmann

Tag der mündl'chen Prüfung: 18. Februar 1975



ZUSAMMENFASSUNG

Das Phononspektrum von Lithium ist bisher nur im Rahmen der Pseudopotentialmethode theoretisch untersucht worden. Es liegt daher nahe, entsprechende Untersuchungen auch mit Hilfe von 'exakten' Wellenfunktionen, so wie sie sich bei modernen Bandstrukturechnungen ergeben, vorzunehmen. Von besonderem Interesse ist dabei der Einfluß der Nichtdiagonalelemente der inversen mikroskopischen DEK, da sie in charakteristischer Weise die Abweichung der Wellenfunktionen von der Näherung freier Elektronen widerspiegeln.

Es wird deshalb in einer 'first principles' Rechnung die longitudinale, mikroskopische DEK-Matrix von Lithium berechnet. Da die Wellenfunktionen nur in hochsymmetrischen k-Punkten vorliegen, werden im Rahmen eines 5-Band-LCAO-Verfahrens die Radialfunktionen in optimaler Weise an die gegebenen Wellenfunktionen angepaßt. Dies ermöglicht eine einfache Interpolation der Wellenfunktionen in beliebigen k-Punkten. Die DEK-Matrix wird für maximal $177 \cdot 177$ Gittervektoren im Fourierraum berechnet und diskutiert. Ausgehend von einer einheitlichen, darstellungsunabhängigen Formulierung des Phononproblems in der harmonischen, adiabatischen Näherung werden die verschiedenen, in der Literatur gebräuchlichen Darstellungen abgeleitet und diskutiert. Insbesondere wird der Zusammenhang zwischen der Formulierung von Pick et al. und der Theorie von Vosko et al. hergestellt. Das Phononspektrum wird in der Darstellung ebener Wellen mit Hilfe der zuvor berechneten DEK-Matrix untersucht. Negative Frequenzquadrate am Endpunkt der $(0,0,1)$ -Richtung weisen darauf hin, daß hier die Berücksichtigung von vier Leitungsbändern nicht ausreicht, um befriedigende Übereinstimmung mit den gemessenen Werten zu ergeben. Im Grenzfall langer Wellen besitzen nur die longitudinalen Phononfrequenzen die richtige Größenordnung, während die transversalen Frequenzen gleichfalls verkehrt liegen. Der Grund dafür ist auch hier in der geringen Zahl der berücksichtigten Bänder zu suchen. Abschätzungen zeigen, daß mindestens 13 - 20 Bänder erforderlich wären, um - bei dem von uns verwendeten Formalismus - befriedigende Übereinstimmung mit den Experimenten zu erzielen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

<u>Kapitel</u>		<u>Seite</u>
1	Einleitung	1
2	Ein neues Verfahren zur Interpolation von Wellenfunktionen	7
2.1	Einführung	7
2.2	Bloch-Wannier-Fourier-Transformation	13
2.3	Interpolation der Energiebandstruktur	17
2.4	LCAO-Entwicklung der Wellenfunktionen	19
2.5	Interpolation der Entwicklungskoeffizienten	24
2.6	Optimierung der Radialfunktion	27
3	Die Interpolation der Wellenfunktionen von Lithium	33
3.1	Definition des Bandkomplexes	33
3.2	Optimierung der Radialfunktionen	39
3.3	Diskussion der Radialfunktionen	42
3.4	Wie gut ist die LCAO-Approximation?	51
3.4.1	Fourierkoeffizienten	51
3.4.2	Impulsmatrixelemente	53
3.4.3	$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ -Matrixelemente	55
4	Zur Theorie der DEK	59
4.1	Definition	59
4.2	Die DEK in RPA-Näherung	60
4.3	Makroskopische DEK und der Grenzfall $q \rightarrow 0$	63
4.4	Zur Inversion der DEK	65
5	Entwicklung der DEK nach symmetrisierten ebenen Wellen	69
5.1	Symmetrie der DEK	69
5.2	Symmetrisierte ebene Wellen	71
5.3	Transformation der DEK	75
5.4	Die RPA-DEK in symmetrisierter Form	76
6	Die DEK von Lithium	79
6.1	Das Verfahren	79
6.2	Zur Interpolation der Energien	80

<u>Kapitel</u>	<u>Seite</u>
6.3	Die Matrixelemente 81
6.4	Die k-Integration 82
6.5	Zur Rechenzeit 85
6.6	Ergebnisse des 5-Bandkomplexes 86
6.7	Vollständigkeit der Wellenfunktionen 91
6.8	Näherungsweise Berücksichtigung der höheren Bänder 93
7	Zur Theorie der Gitterdynamik 99
7.1	Die dynamische Matrix in der harmonischen und adiabatischen Näherung 99
7.2	Darstellung durch ebene Wellen 104
7.3	Summenregeln 105
7.4	Die Näherung von Vosko et al. 109
7.5	Andere Darstellungen 114
8	Die Phononfrequenzen von Lithium 118
8.1	Das Verfahren 118
8.2	Die dynamische Matrix in ausreduzierter Form 119
8.3	Abspaltung der makroskopischen Feldkorrekturen 123
8.4	Ergebnisse 125
8.4.1	q an der Zonengrenze 125
8.4.2	Konvergenz der Fourierentwicklung 131
8.4.3	Die Summenregel 135
8.4.4	Der Grenzfall $q \rightarrow 0$ 137
8.5	Konsequenzen 139
Anhang 1	
Zur LCAO-Entwicklung	140
Anhang 2	
Zur Lösung der Integralgleichung (7.76)	142

Literaturverzeichnis

1. EINLEITUNG

In der makroskopischen Physik ist es üblich, die lineare Antwort eines Systems auf ein äußeres elektromagnetisches Feld durch eine frequenz- und wellenzahlabhängige Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ darzustellen*, welche gemäß

$$(1.1) \quad V_{\text{eff}}(\vec{q}, \omega) = \epsilon^{-1}(\vec{q}, \omega) V_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega)$$

die Abschirmung eines äußeren Störpotentials in erster Ordnung beschreibt. Der Wellenvektor $\vec{q}$ berücksichtigt die räumliche Dispersion. Dabei bedeutet makroskopisch, daß die Wellenlänge $\lambda = 2\pi/|\vec{q}|$ groß ist gegen die charakteristischen Abmessungen der atomistischen Struktur.

Auch bei der mikroskopischen Behandlung der Abschirmung verwendet man sehr häufig diese Form der DEK, wobei man annimmt, daß die Gl.(1.1) für beliebige Wellenlängen gültig ist. Nun läßt sich aber zeigen, daß der mikroskopische Zusammenhang zwischen Störung und Antwort strenggenommen nur in homogenen Systemen durch einfache Multiplikation wie in Gl.(1.1) erfolgt. In inhomogenen Systemen hingegen wird ϵ^{-1} ein von zwei Wellenvektoren $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ abhängiger, linearer Integraloperator, welcher wesentlich schwieriger zu berechnen ist als die einfache Funktion $\epsilon(\vec{q}, \omega)$. In periodischen Systemen gilt [1,2]

$$(1.2) \quad V_{\text{eff}}(\vec{q} + \vec{Q}, \omega) = \sum_{\vec{Q}'} \epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{Q}, \vec{q} + \vec{Q}') V_{\text{ext}}(\vec{q} + \vec{Q}', \omega)$$

wobei $\vec{q}$ nun aus der 1. Brillouinzone und $\vec{Q}$ ein reziproker Gittervektor ist. Das Abschirmverhalten eines Kristalls wird also durch eine unendliche Matrix $\underline{\epsilon}^{-1}(\vec{q}, \omega)$ beschrieben, deren Reihen und Spalten durch reziproke Gittervektoren indiziert sind. Aus (1.2) entnimmt man, daß das System nicht nur mit der Wellenlänge der Störung antwortet, sondern auch mit allen anderen - mit der Symmetrie des Systems verträglichen - Wellenlängen. So wird selbst

* Wir betrachten hier nur longitudinale, d.h. skalare Felder

bei makroskopischer äußerer Störung, d.h.

$$(1.3) \quad V_{\text{ext}}(q+Q', \omega) \sim \delta_{Q',0} \tilde{V}(q, \omega) \quad q \rightarrow 0$$

das Antwortfeld kurzwellige Komponenten $V_{\text{ext}}(q+Q)$ mit $Q \neq 0$ enthalten, welche z.B. in einem Dielektrikum zu der bekannten Lorenzfeldkorrektur führen [3] und heute allgemein als lokale Feldkorrekturen bezeichnet werden. Aus (1.3) ist ersichtlich, daß diese lokalen Feldkorrekturen gerade durch die Nichtdiagonalelemente der inversen DEK $\underline{\underline{\epsilon}}^{-1}(q, \omega)$ hervorgerufen werden. Wenn wir daher in dieser Arbeit von lokalen Feldkorrekturen in der mikroskopischen DEK sprechen werden, so meinen wir stets diese Nichtdiagonalelemente.

Lokale Feldkorrekturen sind nur in wenigen Arbeiten quantitativ untersucht worden. Dies liegt vor allem am sogenannten "Inversionsproblem", welches noch nicht befriedigend gelöst ist. Die Theorie [4,5] liefert nämlich numerisch auswertbare Ausdrücke nicht für die Matrix $\underline{\underline{\epsilon}}^{-1}(q, \omega)$ selbst, sondern nur für ihre Inverse $\underline{\underline{\epsilon}}(q, \omega)$, welche gemäß

$$(1.4) \quad \sum_{Q'} \underline{\underline{\epsilon}}^{-1}(q+Q, q+Q') \underline{\underline{\epsilon}}(q+Q', q+Q'') = \delta_{Q, Q''}$$

definiert ist. Zusätzlich zu einer großen Anzahl von Komponenten der Matrix $\underline{\underline{\epsilon}}(q, \omega)$ muß man also die inverse Matrix $\underline{\underline{\epsilon}}^{-1}(q, \omega)$ bestimmen, um physikalische Effekte berechnen zu können. Diese Inversion ist aber nur in zwei Extremfällen in einfacher Weise möglich:

- im trivialen Fall des homogenen Elektronengases, da hier die DEK diagonal ist, und
- bei einem Isolator, dessen Elektronenzustände nur wenig überlappen [6-9].

Es ist klar, daß lokale Feldkorrekturen in so verschiedenen Festkörpern wie Metallen, Halbleitern und Isolatoren von unterschiedlicher Bedeutung sind. In grober Näherung kann man sagen, daß sie umso größer sind, je lokalisierter die Elektronenzustände, welche an der Abschirmung teilnehmen. Es verwundert daher nicht, daß die ersten Untersuchungen von lokalen Feldkorrekturen vor allem bei Kristallen mit Ionen- und kovalenter Bindung vorgenommen wurden, wo überdies das Inversionsproblem wenigstens

näherungsweise lösbar ist [6-9]. Bei Metallen hingegen ist es weitgehend üblich, die Nichtdiagonalelemente zu vernachlässigen, da hier die Abschirmung vor allem durch leichtbewegliche Leitungselektronen erfolgt, deren Wellenfunktionen in einem großen Teil der Elementarzelle durch wenige ebene Wellen approximiert werden können. Allerdings zeigt eine genaue Betrachtung, daß selbst bei den Alkalimetallen, wo die Näherung nahezu freier Elektronen am besten erfüllt ist, die Wellenfunktionen der Leitungsbänder - auf Grund ihrer Orthogonalität auf den Rumpfzuständen - in Kernnähe charakteristische Abweichungen von ebenen Wellen aufweisen, die zu nichtvernachlässigbaren lokalen Feldkorrekturen in der mikroskopischen DEK führen. So werden wir in Kap. 7 zeigen, daß die Nichtdiagonalelemente der DEK zur Erklärung der Phononspektren der Alkalimetalle einen wesentlichen Beitrag liefern.*

Diese Aussage steht scheinbar im Widerspruch zu der Tatsache, daß die Phononspektren der Alkalimetalle im Rahmen der Pseudopotentialmethode bereits dann befriedigend wiedergegeben werden, wenn man die DEK des homogenen Elektronengases verwendet. Der Widerspruch löst sich folgendermaßen auf: Bekanntlich berücksichtigt man bei der Pseudopotentialmethode die Orthogonalität der Leitungsbandzustände auf den Rumpffunktionen durch ein zusätzliches abstoßendes Potential, das die $1/r$ - Singularität des wahren Kristallpotentials am Ort der Kernladungen weitgehend kompensiert. Dadurch wird es möglich, die Wellenfunktionen der Leitungsbandzustände durch wenige ebene Wellen zu beschreiben. Die DEK - Matrix wird dann nahezu diagonal und kann in guter Näherung durch die DEK des homogenen Elektronengases ersetzt werden.** Man beachte aber, daß es sich hier stets um eine Pseudo-DEK handelt, da sie mit Pseudowellenfunktionen berechnet wird.

* Zum Einfluß der lokalen Feldkorrekturen auf den elektrischen Widerstand der Alkalimetalle bei tiefen Temperaturen siehe z. B. [10].

** Zur störungstheoretischen Berücksichtigung der Nichtdiagonalelemente der Pseudo-DEK siehe z. B. [11,12].

Die Pseudopotentialmethode liefert nur deshalb befriedigende Ergebnisse für die Phononspektren, weil Bandstruktureffekte weitgehend im entsprechenden Pseudopotential berücksichtigt sind. In der Tat zeigt unsere Betrachtung in Kap. 7.4, daß der Unterschied zwischen wahren Potential und Pseudopotential gerade durch den Einfluß der Nichtdiagonalelemente der exakten DEK erklärt werden kann.

Etwas anders ist die Lage bei den Übergangsmetallen. Hier kommen zu den s- und p-artigen Leitungsbändern, welche wie bei den Alkalimetallen gewöhnlich im Rahmen der Pseudopotentialmethode durch ebene Wellen beschrieben werden, die vorwiegend lokalisierten d-Elektronen hinzu. Diese erschweren die Definition eines vernünftigen Pseudopotentials so stark, daß man sie meist durch LCAO - Ansätze beschreibt. Dies führt dann zu lokalen Feldkorrekturen in der mikroskopischen DEK und damit zu dem oben angesprochenen Inversionsproblem. Während die meisten Autoren die Nichtdiagonalelemente einfach weglassen, konnte Hanke [13] zeigen, wie man sie wenigstens in der Tight-Binding-Näherung mit Hilfe der Wannierinversion berücksichtigen kann [14].

Wie die vorangehenden Ausführungen zeigen, macht sich bei den Phononspektren der Metalle der Einfluß des Kristalls gerade in den Nichtdiagonalelementen der inversen, mikroskopischen DEK bemerkbar. Dabei kommt es offenbar besonders auf die spezifischen Eigenschaften der Wellenfunktionen an. Während die Diagonalelemente im wesentlichen den Ebenen-Wellen-Charakter der Wellenfunktionen widerspiegeln, gehen in die Nichtdiagonalelemente vor allem die Abweichungen von diesem Ebenen-Wellen-Charakter ein. Es ist daher von großem Interesse, die DEK-Matrix und damit die Phononspektren nicht nur im Rahmen der Pseudopotentialnäherung sondern auch mit realistischen Wellenfunktionen zu berechnen, so wie sie sich bei modernen Bandstrukturechnungen ergeben. Gegenüber der Pseudopotentialmethode hat dies folgende Vorteile:

- Man kann den Einfluß der lokalen Feldkorrekturen explizit diskutieren, da sie nicht - wie bei der Pseudopotentialmethode - implizit in einem Pseudopotential enthalten sind.

- Man erhält Informationen über die Gültigkeit der verwendeten Einelektronennäherung.
- Man braucht keine Parameter an das Experiment anzupassen.

Man erwartet natürlich dabei, daß die Ergebnisse einer solchen Rechnung mindestens so gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmen werden wie die Ergebnisse von Pseudopotentialrechnungen.

Die vorliegende Arbeit ist nun der Versuch, eine solche Rechnung für das einfachste Alkalimetall, nämlich Lithium, mit den Ergebnissen einer realistischen Bandstrukturrechnung [29] durchzuführen.

Trotz der zahlreichen, in den letzten Jahren mit teilweise großem numerischen Aufwand durchgeführten Bandstrukturrechnungen ist ein solcher Versuch bisher noch nicht unternommen worden. Dies hat vor allem drei Gründe:

- Die numerische Lösung der Einelektronenschrödingergleichung ist meist so aufwendig, daß nur wenige k -Punkte auf hochsymmetrischen Richtungen berechnet werden können. Während dies für die Energien im allgemeinen keine Einschränkung bedeutet, da heute geeignete Interpolationsverfahren zur Verfügung stehen [23-28], ist die Berechnung von Matrixelementen für allgemeine k -Punkte sehr erschwert und oft sogar unmöglich. Insbesondere die in der Theorie der Elektron-Phononwechselwirkung auftretenden Matrixelemente

$$\langle n|\mathbf{k}+\mathbf{q}|e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{Q})\cdot\mathbf{r}}|n'\mathbf{k}\rangle$$

können bei endlichem $\vec{q}$ im allgemeinen nicht berechnet werden, da die Wellenvektoren $\vec{k}$ und $\vec{k}+\vec{q}$ nur in Ausnahmefällen beide auf hochsymmetrischen Richtungen liegen.

- Der analytische Ansatz für die Blochfunktionen ist bei den modernen Methoden der Bandstrukturrechnung relativ kompliziert. Die Berechnung von Matrixelementen erfordert daher soviel Rechenzeit, daß nur wenige Matrixelemente berechnet werden können.

- Die Zahl der benötigten Matrixelemente ist meist recht groß, da k - Integrationen in der 1.BZ durchgeführt werden müssen.

Diese Schwierigkeiten haben bewirkt, daß man heute vielfach dazu übergeht, die in den letzten Jahren immer mehr verfeinerten Methoden der Bandstrukturechnung wieder soweit zu vereinfachen, daß die Wellenfunktionen in einer Vielzahl von k -Punkten berechnet werden können. Das bedeutet natürlich, daß man erreichbare Information wieder preisgibt. So ist z.B. dann die Einbeziehung nichtlokaler Potentiale nahezu ausgeschlossen.

Wir gehen in dieser Arbeit einen anderen Weg. Und zwar benutzen wir die volle Information der Wellenfunktionen, so wie sie von Bohn [29] mit Hilfe des MAPW-Verfahrens [30,31] unter Verwendung eines nichtlokalen, abgeschirmten Austauschpotentials in hochsymmetrischen k -Punkten für Lithium berechnet wurden, und bringen diese Information in ein Interpolationsverfahren ein, welches es gestattet, die Wellenfunktionen in beliebigen k -Punkten schnell und einfach zu berechnen. Das Verfahren beruht auf dem LCAO-Formalismus, wobei jedoch die Radialfunktionen so optimiert werden, daß die gegebenen Wellenfunktionen am besten approximiert werden.

Da das Interpolationsverfahren von allgemeinerem Interesse ist, wird es in Kap. 2 ausführlich dargestellt und in Kap. 3 auf den Fall von Lithium angewendet. In Kap. 5 und 6 berechnen wir dann mit Hilfe der interpolierten Wellenfunktionen die DEK - Matrix und damit in Kap. 8 die Phononfrequenzen von Lithium. In den Kap. 4 und 7 stellen wir die notwendigen theoretischen Grundlagen zusammen. Dabei werden wir eine einheitliche Formulierung für den elektronischen Anteil in der dynamischen Matrix des Phononsystems angeben, aus dem sich alle bisher bekannten Formulierungen in einfacher Weise ableiten lassen.

2. EIN NEUES VERFAHREN ZUR INTERPOLATION VON WELLENFUNKTIONEN

2.1 EINFÜHRUNG

Während für die Interpolation von Energiebandstrukturen wirk-
same Methoden zur Verfügung stehen, gibt es bisher noch kein
Verfahren, auch die entsprechenden Wellenfunktionen zu inter-
polieren. Bei der Berechnung von Matrixelementen ist man daher
entweder auf die exakten Wellenfunktionen oder auf starke Ver-
einfachungen angewiesen. Dies führt im ersten Fall meist zu
großem Rechenaufwand, im zweiten Fall oft zu numerisch zweifel-
haften Ergebnissen. Wir beschreiben daher in diesem Kapitel
ein Verfahren, wie man die in hochsymmetrischen k -Punkten be-
kannten Wellenfunktionen einer beliebigen Bandstrukturrechnung
dazu benutzen kann, geeignete Interpolationsansätze anzupassen,
die es dann erlauben, die Wellenfunktionen in beliebigen k -
Punkten einfach und schnell zu berechnen.

Wenn man sich die Frage stellt, welche Eigenschaften ein sol-
cher Interpolationsausdruck haben sollte, so wird man vor allem
zwei Punkte beachten:

- Die gesamte Information, welche durch Anpassung in den
hochsymmetrischen k -Punkten hineingesteckt wird, muß in k -unab-
hängigen Größen gespeichert sein, da nur dann die Wellenfunk-
tionen in beliebigen k -Punkten berechnet werden können.

- Die k -Abhängigkeit der Wellenfunktionen muß in einfacher
Weise dargestellt werden können.

Das einfachste Konzept, welches diesen beiden Anforderungen
genügt, ist seit langer Zeit bekannt: der Wannierformalismus
[32,33]. Hier ist die Information eines ganzen Blochbandes
in einer einzigen k - unabhängigen Funktion, der Wannier-
funktion enthalten. Im Unterschied zur Blochfunktion ist die Wannier-
funktion nicht gitterperiodisch. Deshalb ist diese Information
nur dann in einfacher Weise verwertbar, wenn die Wannierfunktion
gut genug lokalisiert ist. Manche Autoren versuchen daher, die

im Blochformalismus freibleibenden k -abhängigen Phasen der Wellenfunktionen so zu wählen, daß die Wannierfunktionen möglichst gut lokalisiert sind [34-37]. Diese Versuche sind aber höchstens Modellrechnungen an einfachen, meist eindimensionalen Systemen und es ist bis heute noch nicht gelungen, die entsprechenden Verfahren auf dreidimensionale Blochwellenfunktionen zu verallgemeinern. In den Anwendungen des Wannierformalismus werden daher die Wannierfunktionen sehr oft *a priori* als gut lokalisiert angenommen, ohne daß eine explizite Prüfung dieser Voraussetzung möglich ist.

Nun gibt es Gründe, anzunehmen, daß eine befriedigende Lokalisation der Wannierfunktionen nur bei isolierten Blochbändern möglich ist, nicht aber bei vielfach zusammenhängenden Bandstrukturen, wie man sie z.B. bei den Metallen findet. Bei zusammenhängenden Bändern kann man nämlich mit keiner Wahl der Phasen die Blochfunktionen als Funktion des Wellenvektors k stetig, geschweige denn analytisch machen [38]. Da die Wannierfunktion die Fouriertransformierte der Blochfunktion bezüglich der k -Abhängigkeit darstellt, wird sie auch höchstens algebraisch mit niedriger Potenz, nicht aber exponentiell, für große Werte von r zu Null gehen. Es wurden daher Verfahren entwickelt, durch die Definition von "verallgemeinerten" Wannierfunktionen zu einem ganzen Komplex von zusammenhängenden Bändern diese Schwierigkeiten der Nichtanalytizität zu vermeiden - in der Hoffnung, dadurch schneller abfallende Wannierfunktionen zu erhalten [28, 38-43]. Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß sie die Blochfunktionen des gesamten Bandkomplexes einer k -abhängigen unitären Transformation unterwerfen, die so gewählt ist, daß die transformierten Blochfunktionen überall im k -Raum analytisch sind. Man kann dann erwarten, daß die verallgemeinerten Wannierfunktionen exponentiell abfallen. Da die entsprechende Transformation damit noch nicht eindeutig bestimmt ist, benutzt man zusätzlich die noch verbleibenden Freiheitsgrade, um eine bestmögliche Lokalisation zu erreichen [43]. Es tritt allerdings auch in diesem Formalismus eine prinzipielle Schwierigkeit auf, deren Auswirkungen noch nicht zu übersehen sind. Es zeigt sich nämlich, daß die transformierten Blochfunktionen nur dann überall analytisch gemacht werden können, wenn der Bandkomplex abge-

geschlossen ist, d.h. wenn seine Bänder nicht mit anderen, im Bandkomplex nicht enthaltenen Bändern, zusammenhängen. Gerade bei Metallen mit ihren vielfach zusammenhängenden Bandstrukturen wird man daher stets einige k -Punkte übrigbehalten, an welchen der Bandkomplex geschnitten werden muß. Die dadurch entstehenden Fehler können den exponentiellen Abfall der verallgemeinerten Wannierfunktionen zerstören. Es bleibt dann nur die Hoffnung, daß - bei günstiger Wahl des Bandkomplexes - die Verfügung über die zusätzlichen Freiheitsgrade in der unitären Transformation die negativen Auswirkungen der Schnittstellen so stark eindämmt, daß eine ausreichende Lokalisation der verallgemeinerten Wannierfunktionen gewährleistet ist.

Allen diesen Verfahren zur Bestimmung von verallgemeinerten Wannierfunktionen ist eine Tatsache gemeinsam: sie berechnen nur die k -abhängige Transformation, nicht aber die Wannierfunktionen selbst. Diese lassen sich nur durch Integration über die Menge der transformierten Blochfunktionen gewinnen. Diese Integration ist aber wiederum nur möglich, wenn man die Wellenfunktionen in einer genügend großen Zahl von k -Punkten berechnen kann. Kohn [44] hat deshalb ein Verfahren vorgeschlagen, bei welchem - unter Vermeidung der üblichen Bandstrukturechnung im k -Raum - die verallgemeinerten Wannierfunktionen direkt aus geeignet gewählten Versuchsfunktionen gewonnen werden. Es werden dabei variable Parameter in exponentiell abfallenden Ansatzfunktionen (nichtlinear) so lange variiert, bis die Gesamtenergie des Systems minimal ist. Allerdings ist dieses Verfahren nur bei solchen Substanzen anwendbar, deren Grundzustand in der Ein-elektronennäherung nur aus vollständig besetzten Blochbändern besteht. Metalle sind damit ausgeschlossen.

Die vorangehenden Überlegungen zeigen deutlich, daß es mit den bis heute bekannten Ansätzen im Rahmen des Wannierformalismus noch nicht möglich ist, Blochwellenfunktionen in einfacher Weise zu interpolieren. Wir gehen daher in dieser Arbeit einen anderen Weg, und zwar stellen wir die in hochsymmetrischen k -Punkten bekannten Wellenfunktionen durch einen einfachen Funktionssatz dar. Dadurch erhalten wir Entwicklungskoeffizienten für die Wellen-

funktionen in diesen hochsymmetrischen k-Punkten, die dann in derselben Weise wie bei der Interpolation der Energiebandstruktur dazu verwendet werden können, die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten in allgemeinen k-Punkten zu interpolieren.

Auf der Suche nach einem geeigneten Funktionssatz wird man an die LCAO - Methode und ihre formale Analogie zum Wannierformalismus denken. Die Darstellung der Blochfunktionen durch eine "Blochsumme" von verallgemeinerten Wannierfunktionen ist ja nichts anderes als eine Entwicklung nach "verallgemeinerten" LCAO-Funktionen. Dabei heißt verallgemeinert hier lediglich, daß die Wannierfunktionen nicht mit den Atomfunktionen übereinstimmen. Dies geht daraus hervor, daß die Darstellung durch Wannierfunktionen exakt, die Entwicklung nach LCAO - Funktionen hingegen nur eine Approximation ist. Allerdings kann man davon ausgehen, daß bei wachsender Gitterkonstante die Wannierfunktionen umso mehr mit den Atomfunktionen übereinstimmen, je weniger sich die Atomfunktionen zu benachbarten Gitterplätzen überlappen. Es ist daher verständlich, daß bei allen Bandstrukturen, welche gebundene und lokalisierte Elektronen beschreiben, die Entwicklung der Blochfunktionen nach der LCAO - Methode eine brauchbare und allgemein akzeptierte Approximation darstellt. Dies beweisen die in zunehmender Zahl veröffentlichten LCAO - Bandstrukturrechnungen für die verschiedensten Nichtmetalle [45]. Anders liegt die Sache bei den s- und p-artigen Leitungsbändern der Metalle, deren Wellenfunktionen über weite Bereiche der Elementarzelle durch wenige ebene Wellen beschrieben werden können. Hier wird oft die Meinung vertreten, daß LCAO - Ansätze zu Beschreibung nahezu freier Elektronen nicht geeignet seien [50]. Als Haupteinwand wird dabei vorgebracht, die Atomfunktionen entsprächen gebundenen Zuständen, während die Leitungsbandzustände im wesentlichen ungebundenen Zuständen des Kristalls entsprächen. Bei dieser Argumentation wird übersehen, daß bei einem richtig angewendeten LCAO - Formalismus die Atomfunktionen zu verschiedenen Gitterorten infolge der starken gegenseitigen Überlappung orthonormalisiert werden müssen und daher durchaus Funktionen darstellen können, welche im reziproken Gitter nur wenige Fourierkoeffizienten besitzen. So konnten Lafon und Lin [46] zeigen, daß der LCAO-Forma-

lismus in der Lage ist, die Bandstrukturen der Alkalimetalle zu erklären, wenn man nur genügend Mehrzentren- und Überlappintegrale exakt mitnimmt. Daß sich die LCAO - Methode noch nicht in größerem Umfang zur Berechnung der Bandstrukturen von einfachen Metallen hat durchsetzen können, liegt daran, daß hier sovieler Mehrzentrenintegrale berechnet werden müssen, daß der numerische Aufwand denjenigen von APW- oder OPW- Rechnungen weit übersteigt. Besonders aufwendig sind dabei die Matrixelemente des Potentials. Wesentlich günstiger ist die Situation, wenn man - wie in unserem Fall - bekannte Wellenfunktionen, die durch irgendeine andere Methode der Bandstrukturrechnung gegeben sind, nach LCAO - Funktionen entwickelt. Es treten dann nämlich nur Zweizentrenüberlappintegrale auf, für deren Berechnung es bewährte Methoden gibt [47]. Besonders einfach werden die Verhältnisse, wenn man die Überlappintegrale im reziproken Gitter durch Summation über Fourierkoeffizienten berechnet. Weit ausgedehnten Atomfunktionen im Ortsraum entsprechen nämlich gut lokalisierte Funktionen im Fourierraum, sodaß die entsprechenden Summen gut konvergieren werden.

Bei jeder Anwendung des LCAO - Formalismus stellt sich die Frage nach der Wahl und nach der analytischen Darstellung der Atomfunktionen. Bei Bandstrukturrechnungen ist es üblich, die atomaren Radialfunktionen, welche heute für nahezu alle atomaren Zustände vorliegen [48,49], durch Linearkombinationen von Slater- oder Gaußorbitalen darzustellen. Allerdings erweist es sich oft als zweckmäßig, die entsprechenden Vorfaktoren dieser Linearkombinationen bei der Minimierung der Energie zu Variation freizugeben. Man erhält dadurch bessere Ergebnisse als mit Hilfe der eigentlichen Atomfunktionen. Dies bedeutet, daß die Verwendung der atomaren Radialfunktionen eine unnötige Einschränkung darstellt, die man besser fallen läßt. Allerdings führt die erwähnte Freigabe der Vorfaktoren zu einer starken Erhöhung der Zahl der zu bestimmenden Entwicklungskoeffizienten und damit bei der Interpolation zu erhöhtem Rechenaufwand. Es ist daher zweckmäßiger, im Rahmen des üblichen LCAO - Ansatzes zu bleiben und die atomaren Radialfunktionen durch andere Radialfunktionen zu ersetzen, welche der kristallinen Umgebung der Atome Rechnung

tragen. Die Neuartigkeit unseres Interpolationsverfahrens besteht nun darin, daß wir ein Verfahren angeben werden, wie man diese "kristallinen" Radialfunktionen durch Verwendung von Bandstrukturrechnungen in hochsymmetrischen k-Punkten bestimmen kann, ohne irgendwelche k-Integrationen in der 1.BZ durchführen zu müssen. Bei der numerischen Anwendung des Verfahrens bei Lithium werden wir dann sehen, daß diese kristallinen Radialfunktionen in ganz charakteristischer Weise das typische Zwitterverhalten der s- und p- artigen Leitungselektronen wiedergeben, welche sich über weite Bereiche des Kristalls wie freie Elektronen verhalten, andererseits aber in Kernnähe große Ähnlichkeit mit atomaren, gebundenen Elektronen besitzen.

2.2 BLOCH - WANNIER - FOURIER - TRANSFORMATION

Wir betrachten einen Komplex von d Energiebändern E_{nk} und ihre Wellenfunktionen $\phi_{nk}(\vec{r})$, d.h. d Lösungen der Eielektronen-schrödingergleichung zum Blochvektor k :

$$(2.1) \quad H \phi_{nk} = E_{nk} \phi_{nk}$$

Die Wellenfunktionen $\phi_{nk}(\vec{r})$ mögen periodischen Randbedingungen im Makroblock V genügen und seien in V auf 1 normiert:

$$(2.2) \quad \langle \phi_{nk} | \phi_{n'k'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{kk'}$$

Der Makroblock V enthalte N Elementarzellen vom Volumen V_Z . Jedes Blochband enthält daher N Zustände (k -Werte). Die Menge aller Zustände des Bandkomplexes spannt einen $N \times d$ dimensionalen Funktionenraum auf. Unterwirft man die Blochfunktionen dieses Raumes der unitären Transformation

$$(2.3) \quad U_{nk, n'g} = \delta_{nn'} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{g}}$$

wobei g die N Gittervektoren des Makroblocks V durchläuft, so erhält man die "normalen" Wannierfunktionen (WF)

$$(2.4) \quad W_{ng}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\vec{k} \cdot \vec{g}} \phi_{nk}(\vec{r})$$

Wie die Blochfunktionen (BF) sind sie orthonormal, d.h.

$$(2.5) \quad \langle W_{ng} | W_{n'g'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{gg'}$$

und es gilt die Umkehrtransformation

$$(2.6) \quad \phi_{nk}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_g e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} W_{ng}(\vec{r})$$

Denkt man sich die Blochfunktionen $\phi_{nk}(\vec{r})$ im reziproken Gitter periodisch fortgesetzt, d.h. $\phi_{nk+\vec{K}}(\vec{r}) = \phi_{nk}(\vec{r})$ mit K aus dem rez. Gitter, so erweist sich die Wanniertransformation (2.4) als

einfache Fouriertransformation in Bezug auf k .

Da die Blochfunktionen Eigenfunktionen des Gittertranslationsoperators sind, d.h.

$$(2.7) \quad \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}-\mathbf{g}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}} \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) ,$$

hängen die Wannierfunktionen $W_{ng}(\mathbf{r})$ nur von der Differenz $(\mathbf{r}-\mathbf{g})$ ab. Es genügt daher bereits, die Wannierfunktion $W_n(\vec{r}) := W_{n,0}(\vec{r})$ zum Gitterort $\mathbf{g}=0$ zu kennen.

Entwickelt man nicht die k -Abhängigkeit, sondern die $\mathbf{r}$ -Abhängigkeit der (BF) in eine Fourierreihe, so erhält man

$$(2.8) \quad \phi_{n\mathbf{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} \gamma_n(\mathbf{k}+\vec{K}) e^{i(\mathbf{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}$$

mit

$$(2.9) \quad \gamma_n(\mathbf{k}+\vec{K}) = \frac{1}{\sqrt{V_K}} \int_V e^{-i(\mathbf{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \sqrt{N} \phi_{n\mathbf{k}}(\vec{r}) d\tau$$

In der Darstellung (2.8) wird benutzt, daß der sogenannte Blochfaktor $U_{n\mathbf{k}}(\vec{r}) := e^{-i\mathbf{k}\cdot\vec{r}} \phi_{n\mathbf{k}}(\vec{r})$ im Ortsgitter periodisch ist. Es treten daher bei der Entwicklung von $\phi_{n\mathbf{k}}$ nur solche ebenen Wellen auf, die sich von $\mathbf{k}$ höchstens um reziproke Gittervektoren unterscheiden. Die Entwicklungskoeffizienten $\gamma_n(\mathbf{k}+\vec{K})$ können dann als Funktionen von $\mathbf{k}+\vec{K}$ geschrieben werden.

Die Orthonormierung der (BF) drückt sich in den Entwicklungskoeffizienten $\gamma_n(\mathbf{k}+\vec{K})$ folgendermaßen aus:

$$(2.10) \quad \sum_{\vec{K}} \gamma_n(\mathbf{k}+\vec{K})^* \gamma_{n'}(\mathbf{k}+\vec{K}) = \delta_{nn'}$$

Sei nun $W_n(\vec{\rho})$ gemäß

$$(2.11) \quad W_n(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{\rho}} e^{i\vec{\rho}\cdot\vec{r}} W_n(\vec{\rho}) , \quad \vec{\rho} \in \mathbb{R}^3$$

und

$$(2.12) \quad W_n(\vec{\rho}) = \int_V e^{-i\vec{\rho}\cdot\vec{r}} W_n(\vec{r}) d\tau$$

die Wannierfunktion (zum Gittervektor $\mathbf{g}=0$) im Impulsraum. Wir zerlegen $\vec{\rho}$ gemäß

$$(2.13) \quad \vec{\rho} = \mathbf{k} + \vec{Q}$$

in seinen reduzierten Anteil $k \in 1.BZ$ und einen reziproken Gittervektor $\vec{Q}$ (eindeutige Zerlegung) und erhalten nach kurzer Rechnung

$$(2.14) \quad W_n(k+Q) = \sqrt{V_2} \varphi_n(k+Q)$$

Die Fouriertransformierten von (WF) und (BF) stimmen also bis auf einen konstanten Faktor überein. Dieses zwar sehr einfache, aber doch sehr interessante Ergebnis macht deutlich, warum die Information über ein ganzes Blochband, d.h. über N linear unabhängige Funktionen, in einer einzigen Funktion $W_n(\vec{r})$ zusammengefaßt werden kann.*

Die normale Wanniertransformation (2.3) betrifft nur die k -Abhängigkeit, während der Bandindex n nicht berührt wird. Wir betrachten nun die ebenfalls unitäre Transformation

$$(2.15) \quad \tilde{U}_{n\kappa, \mu\kappa'} := \delta_{\kappa\kappa'} \tilde{e}_{\mu n}(\kappa)^*$$

mit der unitären, d -dimensionalen, k -abhängigen Transformation $\tilde{e}_{\mu n}(\kappa)$. Die transformierten Blochfunktionen

$$(2.16) \quad \tilde{a}_{\mu n}(\vec{r}) := \sum_n \tilde{e}_{\mu n}(\kappa)^* \phi_{n\kappa}(\vec{r})$$

wollen wir "verallgemeinerte" Blochfunktionen nennen (VBF). Sie sind orthonormal und blochartig, d.h.

$$(2.17) \quad \langle \tilde{a}_{\mu n} | \tilde{a}_{\mu' n'} \rangle = \delta_{\mu\mu'} \delta_{nn'}$$

$$(2.18) \quad \tilde{a}_{\mu n}(\vec{r}-\vec{g}) = e^{-i\vec{\kappa} \cdot \vec{g}} \tilde{a}_{\mu n}(\vec{r})$$

Wendet man nun auf die (VBF) die Wanniertransformation (2.3) an, so erhält man "verallgemeinerte" Wannierfunktionen (VWF):

$$(2.19) \quad \tilde{a}_{\mu g}(\vec{r}) := \frac{1}{N} \sum_{\kappa} e^{-i\vec{\kappa} \cdot \vec{g}} \tilde{a}_{\mu n}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\kappa, n} \tilde{e}_{\mu n}(\kappa)^* e^{-i\vec{\kappa} \cdot \vec{g}} \phi_{n\kappa}(\vec{r})$$

* Daß die Wannierfunktion mehr Information enthält als die Blochfunktion, ergibt sich auch aus der Tatsache, daß sie - im Gegensatz zur Blochfunktion - nicht gitterperiodisch ist.

Der Einfachheit halber verwenden wir für die (VBF) und die (VWF) denselben Buchstaben $\tilde{a}$. Die (VWF) sind wiederum orthonormal, d.h.

$$(2.20) \quad \langle \tilde{a}_{\mu g} | \tilde{a}_{\mu' g'} \rangle = \delta_{\mu \mu'} \delta_{g g'}$$

und hängen nur von der Differenz $(r-g)$ ab. Wie man aus (2.19) entnimmt, gehen die (VWF) aus den ursprünglichen (BF) durch die verallgemeinerte Wanniertransformation

$$(2.21) \quad U_{n\kappa, \mu g} := \frac{1}{\sqrt{N!}} \tilde{e}_{\mu n}(\kappa)^* e^{-i\kappa \cdot g}$$

hervor.

Der Zusammenhang zwischen gewöhnlichen und verallgemeinerten Wannierfunktionen ist nur im Fourierraum einfach. Eine kurze Rechnung ergibt

$$(2.22) \quad \tilde{a}_{\mu}(\kappa + \bar{\kappa}) = \sum_n \tilde{e}_{\mu n}(\kappa)^* W_n(\kappa + \bar{\kappa})$$

Um die entsprechende Relation im Ortsraum zu erhalten, entwickeln wir $\tilde{e}_{\mu n}(\kappa)$ in eine Fourierreihe

$$(2.22a) \quad \tilde{e}_{\mu n}(\kappa) = \sum_g e^{i\kappa \cdot g} \tilde{e}_{\mu n}(g)$$

und erhalten nach kurzer Zwischenrechnung

$$(2.23) \quad \tilde{a}_{\mu g}(r) = \sum_{g', n} \tilde{e}_{\mu n}(g - g')^* W_{n g'}(r)$$

2.3 INTERPOLATION DER ENERGIEBANDSTRUKTUR

In diesem Abschnitt wollen wir kurz das von Bross [28] vorgeschlagene Interpolationsverfahren für die Energiebandstruktur erläutern, da unsere Arbeit daran anknüpft.

Der grundlegende Gedanke des Verfahrens ist der folgende: Die d Energien E_{nk} des Bandkomplexes werden dargestellt als die Lösungen eines effektiven, d-dimensionalen Eigenwertproblems

$$(2.24) \quad \det | \tilde{H}_{\mu\nu}(k) - E \delta_{\mu\nu} | = 0$$

d.h.

$$(2.25) \quad \sum_{\nu} \tilde{H}_{\mu\nu}(k) \tilde{e}_{\nu n}(k) = E_{nk} \tilde{e}_{\mu n}(k)$$

Die Matrix $\tilde{H}(k)$ wird dargestellt durch die Fourierreihe

$$(2.26) \quad \tilde{H}(k) = \sum_q \tilde{E}(q) e^{-i k \cdot q}$$

wobei die Parameter $\tilde{E}_{\mu\nu}(q)$ durch iterative Anpassung an die auf hochsymmetrischen Richtungen im k-Raum bekannten Energien E_{nk} zu berechnen sind. Wenn diese Parameter einmal bekannt sind, kann man die Energien in beliebigen k-Punkten durch Lösung des Gleichungssystems (2.25) erhalten. Da man möchte, daß die interpolierte Energiebandstruktur diesselben symmetriebedingten Entartungs- und Zusammenhangsverhältnisse in hochsymmetrischen k-Punkten besitzt wie die tatsächlich vorgegebene, schränkt man die Zahl der frei wählbaren Parameter durch die Forderung

$$(2.27) \quad \tilde{H}(R \cdot k) = T(R) \cdot \tilde{H}(k) \cdot T(R)^{-1}$$

Hier ist R eine beliebige orthogonale Transformation aus der Punktgruppe G_0 des betrachteten Kristalls und $T(R)$ die direkte Summe derjenigen irreduziblen Darstellungen von G_0 , mit welchen sich die Blochfunktionen $\phi_{nk}(r)$ des Bandkomplexes bei $k=0$ transformieren:

$$(2.28) \quad O_R \phi_{n,o}(\vec{r}) \hat{=} \phi_{n,o}(R^{-1}\vec{r}) = \sum_{n'} T_{n'n}(R) \phi_{n',o}(\vec{r})$$

Für die Parameter $\tilde{E}(q)$ gilt dann die analoge Beziehung:

$$(2.29) \quad \tilde{E}(R \cdot q) = T(R) \cdot \tilde{E}(q) \cdot T(R)^{-1}$$

Es läßt sich zeigen, daß die Forderung (2.27) tatsächlich nur dann alle symmetrieebedingten Entartungs- und Zusammenhangsverhältnisse garantiert, wenn sich alle irreduziblen Darstellungen D_k , mit welchen sich die Blochfunktionen ϕ_{nk} in hochsymmetrischen k-Punkten transformieren, aus der (im allgemeinen reduzierbaren) Darstellung Γ der Punktgruppe G_0 subduzieren lassen [42]. In diesem Fall spricht man von einem abgeschlossenen Bandkomplex. Im allgemeinen wird es jedoch einige k-Punkte geben, welche diese Bedingung nicht erfüllen. In der Umgebung dieser Punkte wird die Interpolation dann entsprechend schlecht sein.

Der Zusammenhang zwischen Interpolationsverfahren und den verallgemeinerten Wannierfunktionen aus Kap.2.2 wird klar, wenn man die Eigenvektoren des effektiven Eigenwertproblems (2.25) mit der in (2.16) eingeführten Transformation auf verallgemeinerte Blochfunktionen identifiziert. Es folgt dann sofort die Beziehung:

$$(2.30) \quad \tilde{H}_{\mu\nu}(k) = \langle \tilde{a}_{\mu k} | H | \tilde{a}_{\nu k} \rangle$$

Setzt man hier die (VWF) $\tilde{a}_{\mu q}(\vec{r})$ ein, so erhält man

$$(2.31) \quad \tilde{E}_{\mu\nu}(q-q') = \langle \tilde{a}_{\mu q} | H | \tilde{a}_{\nu q'} \rangle$$

Außerdem transformieren sich die (VWF) ebenfalls mit der Darstellung Γ :

$$(2.32) \quad O_R \tilde{a}_{\mu}(\vec{r}) \hat{=} a_{\mu}(R^{-1}\vec{r}) = \sum_{\mu'} T_{\mu'\mu}(R) \tilde{a}_{\mu'}(\vec{r})$$

2.4 LCAO - ENTWICKLUNG DER WELLENFUNKTIONEN

Sei $b(\mathbf{r})$ eine Atomfunktion, d.h. eine Lösung der atomaren Schrödingergleichung des betrachteten Kristalls:

$$(2.33) \quad H_{\text{atom}} b(\vec{r}) = E_{\text{atom}} b(\vec{r})$$

In den meisten Fällen wird das Atompotential radialsymmetrisch sein und $b(\mathbf{r})$ daher die einfache Form

$$(2.34) \quad b(\vec{r}) \sim R_l(r) Y_{lm}(\vec{r}_0)$$

besitzen. Wir wollen die Linearkombination

$$(2.35) \quad b_{\mathbf{k}}(\vec{r}) := \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}} b(\vec{r} - \mathbf{g})$$

eine Blochsumme nennen. Bei der LCAO - Methode zur Berechnung der Bandstruktur des Kristalls nimmt man eine gewisse Menge von Atomfunktionen (im allgemeinen alle im Atom besetzten und einige freie Zustände) $b_{\mu}(\vec{r})$, bildet die entsprechenden Blochsummen $b_{\mu\mathbf{k}}(\vec{r})$ und entwickelt die zu berechnenden Wellenfunktionen nach diesen Blochsummen:

$$(2.36) \quad \phi_{n\mathbf{k}}(\vec{r}) = \sum_{\mu} d_{\mu n}(\mathbf{k}) b_{\mu\mathbf{k}}(\vec{r})$$

Die Bandstruktur $E_{n\mathbf{k}}$ und die Koeffizienten $d_{\mu n}(\mathbf{k})$ ergeben sich dann nach dem Rayleigh-Ritz Prinzip durch Lösung des Eigenwertproblems

$$(2.37) \quad 0 = \sum_{\nu} \{ \langle b_{\mu\mathbf{k}} | H | b_{\nu\mathbf{k}} \rangle - E_{n\mathbf{k}} \langle b_{\mu\mathbf{k}} | b_{\nu\mathbf{k}} \rangle \} d_{\nu n}(\mathbf{k})$$

Im Unterschied zum üblichen LCAO - Formalismus nehmen wir an, die Bandstruktur $E_{n\mathbf{k}}$ und die Wellenfunktionen $\phi_{n\mathbf{k}}(\vec{r})$ seien durch irgendeine Methode (nicht notwendig die LCAO - Methode) berechnet worden und damit bekannt. Wir definieren als Approximation $g_{n\mathbf{k}}$

der Blochfunktionen $\phi_{n\mathbf{k}}$ den Ausdruck

$$(2.38) \quad g_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} d_{\mu n}(\mathbf{k}) b_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

und bestimmen die Koeffizienten $d_{\mu n}(\mathbf{k})$ derart, daß im quadratischen Mittel die Abweichung der $g_{n\mathbf{k}}$ von den $\phi_{n\mathbf{k}}$ minimal wird:

$$(2.39) \quad I(\mathbf{k}) := \sum_n \langle \phi_{n\mathbf{k}} - g_{n\mathbf{k}} | \phi_{n\mathbf{k}} - g_{n\mathbf{k}} \rangle \quad \text{minimal}$$

Dabei fordern wir natürlich als Nebenbedingung, daß die $g_{n\mathbf{k}}$ ein Orthonormalsystem bilden:

$$(2.40) \quad \langle g_{n\mathbf{k}} | g_{n'\mathbf{k}} \rangle = \delta_{nn'}$$

Dies führt - für jeden $\mathbf{k}$ -Punkt * - auf ein nichtlineares Gleichungssystem, dessen Lösungen sich in geschlossener Form angeben lassen. Für diejenige Lösung, welche (2.39) zum Minimum macht, ergibt sich (siehe Anhang 1):

$$(2.41) \quad d(\mathbf{k}) = \Delta^{-1/2}(\mathbf{k}) \cdot e(\mathbf{k})$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise wurden hier die Matrixindizes weggelassen. $\Delta_{\mu\nu}(\mathbf{k}) := \langle b_{\mu\mathbf{k}} | b_{\nu\mathbf{k}} \rangle$ ist die Überlappmatrix der Atomfunktionen und die negative Wurzel wird in der üblichen Art und Weise berechnet. Die Matrix $e(\mathbf{k})$ ergibt sich zu

$$(2.42) \quad e(\mathbf{k}) = \Delta^{-1/2}(\mathbf{k}) \cdot B(\mathbf{k}) \cdot [B^{\dagger}(\mathbf{k}) \cdot \Delta^{-1}(\mathbf{k}) \cdot B(\mathbf{k})]^{-1/2}$$

mit

$$(2.43) \quad B_{\mu n}(\mathbf{k}) := \langle b_{\mu\mathbf{k}} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle$$

* Da die Blochfunktionen zu verschiedenen Werten von $\mathbf{k}$ orthogonal sind, kann man ohne Einschränkung der Allgemeinheit die Minimierung für jeden $\mathbf{k}$ -Punkt getrennt vornehmen.

Mit Hilfe von (2.42) weist man leicht nach, daß die Matrix $e(k)$ die Beziehung $e^{\dagger}(k) \cdot e(k) = 1$ erfüllt* und damit unitär ist, falls die Zahl der Entwicklungsfunktionen $b_{\mu}(\vec{r})$ mit der Dimension des Bandkomplexes übereinstimmt**. Das Auftreten der negativen Wurzel $\Delta^{-1/2}(k)$ in (2.41) erklärt sich damit, daß die Funktionen $b_{\mu k}(\vec{r})$ in Bezug auf den Index μ nicht orthonormal sind, d.h. $\Delta_{\mu\nu}(k) \neq \delta_{\mu\nu}$. Nach Löwdin [47] kann man aber orthonormale LCAO - Funktionen $a_{\mu k}(\vec{r})$ durch symmetrische Orthonormalisierung der $b_{\mu k}(\vec{r})$ gewinnen

$$(2.44) \quad a_{\mu k}(\vec{r}) = \sum_{\nu} \Delta_{\nu\mu}^{-1/2}(k) b_{\nu k}(\vec{r})$$

Mit Hilfe dieser OAO's (Orthogonalized Atomic Orbitals) schreibt sich die Entwicklung (2.38) in der Form

$$(2.45) \quad g_{nk}(\vec{r}) = \sum_{\mu} a_{\mu k}(\vec{r}) e_{\mu n}(k)$$

Die Matrix $e(k)$ ist nun gegeben durch

$$(2.46) \quad e(k) = A(k) \cdot [A^{\dagger}(k) \cdot A(k)]^{-1/2}$$

mit

$$(2.47) \quad A_{\mu n}(k) = \{ \tilde{\Delta}^{-1/2}(k) \cdot B(k) \}_{\mu n} = \langle a_{\mu k} | \phi_{nk} \rangle$$

Man beachte, daß in (2.46) die Matrix $[A^{\dagger}A]^{-1/2}$ die Unitarität⁺ von $e(k)$ garantiert. Obwohl nämlich die $a_{\mu k}(\vec{r})$ und die $\phi_{nk}(\vec{r})$ Orthonormalsysteme bilden, ist die Überlappmatrix $A(k)$ im allgemeinen nicht unitär⁺. $A(k)$ ist nur dann unitär⁺, wenn die Menge der $a_{\mu k}$ in Bezug auf die Wellenfunktionen des Bandkomplexes vollständig ist. Bei der praktischen Anwendung wird man daher die Qualität der LCAO - Approximation daran messen können, wie nahe die Eigenwerte von $[A^{\dagger}A]$ an 1 liegen. Dies ergibt sich auch aus der in Anhang 1 abgeleiteten Beziehung

$$(2.48) \quad I_{\min.}(k) = 2 \cdot \text{Spur} (1 - [A^{\dagger}A]^{1/2})$$

** Die Matrizen $e(k)$ und $B(k)$ sind dann quadratisch.

* Dies ist eine Folge der Orthogonalitätsforderung (2.40)

+ Wir meinen hier die allgemeinere Beziehung $e^{\dagger}e = 1$ bzw. $A^{\dagger}A = 1$.

wenn man beachtet, daß die Spur einer Matrix gleich der Summe ihrer Eigenwerte ist.

Man sieht sofort ein, daß die hier berechneten Approximationsfunktionen $g_{nk}(\vec{r})$ dazu benutzt werden können, auch die in Kap. 2.3 auftretenden verallgemeinerten Blochfunktionen $\tilde{a}_{\mu k}$ im quadratischen Mittel zu approximieren, wenn man sie der in (2.25) definierten Transformation $\tilde{e}(k)$ unterwirft. Es ergibt sich

$$(2.49) \quad \tilde{a}_{\mu k}(\vec{r}) = \sum_{\mu'} a_{\mu' k}(\vec{r}) T_{\mu' \mu}(k)$$

wobei die Matrix $T(k)$ gegeben ist durch

$$(2.50) \quad T(k) = e(k) \cdot \tilde{e}(k)^{-1}$$

Im nächsten Abschnitt (Kap. 2.5) werden wir zeigen, wie man die Relation (2.50) dazu benutzen kann, die LCAO - Entwicklungskoeffizienten $e(k)$ in beliebigen k -Punkten zu berechnen, wenn sie nur auf hochsymmetrischen k -Richtungen bekannt sind.

Mit Hilfe der in Kap. 2.2 dargestellten Bloch-Wannier-Transformation ist es nun auch möglich, den Zusammenhang zwischen den verallgemeinerten Wannierfunktionen $\tilde{a}_{\mu g}(\vec{r})$ und den im Ortsgitter orthonormalisierten Atomfunktionen herzustellen. Dazu entwickeln wir $T(k)$ in eine Fourierreihe

$$(2.51) \quad T(k) = \sum_g T(g) e^{-i k \cdot g}$$

und schreiben die OAO's in der Wannierdarstellung:

$$(2.52) \quad a_{\mu k}(\vec{r}) = \frac{1}{N^{\frac{1}{2}}} \sum_g e^{i k \cdot g} a_{\mu g}(\vec{r})$$

$$(2.53) \quad a_{\mu g}(\vec{r}) = \frac{1}{N^{\frac{1}{2}}} \sum_k e^{-i k \cdot g} a_{\mu k}(\vec{r})$$

Dann erhalten wir den Zusammenhang

$$(2.54) \quad \tilde{a}_{\mu g}(\vec{r}) = \sum_{g', \mu'} T_{\mu' \mu}(g' - g) a_{\mu' g'}(\vec{r})$$

Man beachte, daß $T_{\mu' \mu}(g' - g)$ eine unitäre Matrix darstellt, wenn man die Paare (μg) und $(\mu' g')$ als Matrixindizes auffaßt.

Der Vollständigkeit halber wollen wir noch den Zusammenhang zwischen den Funktionen $a_{\mu g}(\vec{r})$ und den ursprünglichen Atomfunktionen $b_{\mu}(\vec{r}-\vec{g})$ herstellen. Mit

$$(2.55) \quad \Delta_{\mu\nu}(\kappa) = \sum_{\vec{g}} \Delta_{\mu\nu}(\vec{g}) e^{-i\kappa \cdot \vec{g}}$$

$$(2.56) \quad \Delta_{\mu\nu}^{-1/2}(\kappa) = \sum_{\vec{g}} \Delta_{\mu\nu}^{-1/2}(\vec{g}) e^{-i\kappa \cdot \vec{g}}$$

erhalten wir

$$(2.57) \quad a_{\mu g}(\vec{r}) = \sum_{\mu' \vec{g}'} \Delta_{\mu'\mu}^{-1/2}(\vec{g}'-\vec{g}) b_{\mu'}(\vec{r}-\vec{g}')$$

Außerdem zeigt sich, daß $\Delta_{\mu\nu}(\vec{g})$ gegeben ist durch

$$(2.58) \quad \Delta_{\mu\nu}(\vec{g}) = \langle b_{\mu}(\vec{r}-\vec{g}) | b_{\nu}(\vec{r}) \rangle$$

In der Relation (2.56) beachte man, daß mit $\Delta_{\mu\nu}^{-1/2}(\vec{g})$ die negative Wurzel der Matrix $\Delta_{\mu'\mu}(\vec{g}'-\vec{g})$ gemeint ist, wobei wiederum die Paare $(\mu \vec{g})$ und $(\mu' \vec{g}')$ als Matrixindizes aufzufassen sind.

Die Relation (2.57) ist völlig analog zur Relation (2.44) im κ -Raum und stellt die symmetrische Orthonormalisierung nach Löwdin der für verschiedene Gitterpunkte $\vec{g}$ im allgemeinen nicht orthogonalen Atomfunktionen $b_{\mu}(\vec{r}-\vec{g})$ dar.

2.5 INTERPOLATION DER ENTWICKLUNGSKOEFFIZIENTEN

Im allgemeinen wird man die Wellenfunktionen $\phi_{n\mathbf{k}}$ und damit die Entwicklungskoeffizienten nur für einige ausgewählte Punkte auf hochsymmetrischen Richtungen im $\mathbf{k}$ -Raum kennen. Um eine Approximation der Wellenfunktionen auch in allgemeinen $\mathbf{k}$ -Punkten zu erhalten, muß man die $c_{\mu n}(\mathbf{k})$ von Gl. (2.45) geeignet interpolieren.

Man könnte zunächst auf den Gedanken kommen, die $c_{\mu n}(\mathbf{k})$ in eine Fourierreihe zu entwickeln und die Fourierkoeffizienten durch Anpassung in den hochsymmetrischen $\mathbf{k}$ -Punkten zu gewinnen. Dies erweist sich aus dem folgenden Grund als unzumutbar: Wie die Blochfunktionen $\phi_{n\mathbf{k}}$ sind auch die Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu n}(\mathbf{k})$ nicht analytisch in $\mathbf{k}$. Dieses Problem führt ja gerade zur Definition von verallgemeinerten Blochfunktionen. Die Fourierkoeffizienten werden daher nur langsam abfallen und die Anpassung erheblich erschweren. Es ist deshalb besser, nur solche Größen durch Fourieranalyse zu interpolieren, welche in $\mathbf{k}$ analytisch sind.

Wir verbinden daher die LCAO - Entwicklung mit dem Energieinterpolationsverfahren von Kap. 2.3. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit nehmen wir an, daß sich die OAO's $a_{\mu\mathbf{k}}$ bzw. $a_{\mu\mathbf{g}}$ genauso unter den Operationen der Punktgruppe G_0 des Kristalls transformieren wie die verallgemeinerten Bloch- bzw. Wannierfunktionen $\tilde{a}_{\mu}$ aus Kap. 2.3 (siehe Gl. (2.32)). Es wird deshalb die Matrix $T(\mathbf{k})$ ^{dasselbe} Transformationsverhalten zeigen wie die "Hamiltonmatrix" $\tilde{H}(\mathbf{k})$ aus Gl. (2.26), d.h.

$$(2.59) \quad T(R \cdot \mathbf{k}) = T(\mathbf{k}) \cdot T(R)^{-1}$$

Da sowohl die $a_{\mu\mathbf{k}}$ als auch die $\tilde{a}_{\mu\mathbf{k}}$ analytisch in $\mathbf{k}$ sind, wird auch $T(\mathbf{k})$ analytisch in $\mathbf{k}$ sein und die Fourieranalyse erweist sich als sinnvoll. Da $T(\mathbf{k})$ dasselbe Transformationsverhalten besitzt wie die Matrix $\tilde{H}(\mathbf{k})$, kann man dasselben Verfahren zur Bestimmung der Fourierkoeffizienten $T(\mathbf{g})$ verwenden wie bei der Energieinterpolation. Zwei kleine Unterschiede muß man allerdings

beachten:

- $T(k)$ ist unitär, $\tilde{H}(k)$ symmetrisch
- Bei $\tilde{H}(k)$ sind nur die Eigenwerte auf hochsymmetrischen Richtungen bekannt, nicht aber die Matrixelemente selbst. Diese werden erst im Verlaufe des Anpassungsverfahrens iterativ bestimmt. Bei $T(k)$ hingegen ist die Matrix selbst bekannt, die Iterationen erübrigen sich daher und die Fourierkoeffizienten werden durch Anpassung der Matrixelemente im quadratischen Mittel bestimmt.

Hat man die Parameter $T(g)$ einmal berechnet, so kann man $T(k)$ und damit $e(k)$ wegen

$$(2.60) \quad e(k) = T(k) \cdot \tilde{e}(k)$$

in jedem beliebigen k -Punkt bestimmen.

Bei der Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens können gewisse Schwierigkeiten auftreten, die wir kurz erläutern wollen. Bei der Berechnung der Matrix $\tilde{e}(k)$ als Eigenvektormatrix des Gleichungssystems (2.25) sind die Phasen der einzelnen Eigenvektoren nicht festgelegt. Wenn man von Entartung absieht, wird es sich dabei nur um ein Vorzeichen handeln, welches sich bei der numerischen Berechnung rein zufällig ergibt. Es wird dann $T(k)$ nicht - wie erwartet - stetig und analytisch sein und man muß diese Vorzeichen zusätzlich in geeigneter Weise bestimmen. Wichtig dabei ist vor allem, daß die Vorzeichen von $\tilde{e}(k)$ mit denjenigen von $e(k)$ korreliert sind. Wie unsere eigenen Untersuchungen bei Lithium gezeigt haben, wählt man vernünftigerweise das Vorzeichen einer Spalte in $\tilde{e}(k)$ so, daß das größte Element dieser Spalte dasselbe Vorzeichen besitzt wie das entsprechende Element in $e(k)$.

Es erhebt sich nun die Frage, ob man die interpolierten LCAO - Entwicklungskoeffizienten $e(k)$ und die interpolierten Energien E_{nk} nicht aus demselben effektiven Eigenwertproblem gewinnen kann. Dies ist in der Tat möglich. Dazu beachten wir, daß die Eigenwerte der Matrix $\tilde{H}(k)$ bei einer unitären Transformation

nicht verändert werden. Wir können also $\tilde{H}(k)$ mit der unitären Matrix $T(k)$ transformieren und erhalten das neue effektive Eigenwertproblem

$$(2.61) \quad \sum_{\nu} H_{\mu\nu}(k) e_{\nu n}(k) = E_{nk} e_{\mu n}(k)$$

mit

$$(2.62) \quad H(k) = T(k) \cdot \tilde{H}(k) \cdot T(k)^{-1}$$

Da das Symmetrieverhalten von $H(k)$ mit demjenigen von $\tilde{H}(k)$ übereinstimmt, kann man nun wieder die Fourierkoeffizienten in der Entwicklung

$$(2.63) \quad H(k) = \sum_g E(g) e^{-ik \cdot g}$$

durch Anpassung im quadratischen Mittel wie bei der Matrix $T(k)$ bestimmen.

Dieses Verfahren bedeutet eine erhebliche Einsparung an Rechenzeit, wenn man die Energiebandstruktur und die Wellenfunktionen in sehr vielen k -Punkten zu bestimmen hat. Allerdings muß man sich dabei genau überlegen, ob man nicht eine gute Energieinterpolation stark verschlechtert durch eine schlechte Interpolation von $T(k)$. Der Abfall der Parameter $E(g)$ aus (2.63) wird ja bestimmt sowohl durch denjenigen der $\tilde{E}(g)$ aus (2.26) als auch durch denjenigen der $T(g)$.

2.6 OPTIMIERUNG DER RADIALFUNKTIONEN

Wir wollen nun eine Methode beschreiben, die es erlaubt einen bekannten Satz von LCAO-Funktionen so zu verbessern, daß er die maximale Information über die exakten Wellenfunktionen des betrachteten Bandkomplexes enthält.

Der grundlegende Gedanke ist der folgende:

Ausgehend von den echten Atomfunktionen

$$(2.64) \quad b_{\mu}(\vec{r}) \sim R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

aus welchen man sich den Bandkomplex entstanden denkt, werden die Radialfunktionen so variiert, daß die relative Abweichung der Blochfunktionen ϕ_{nk} von den Approximationsfunktionen g_{nk} im Rahmen des LCAO-Ansatzes minimal ist. Dabei erweist es sich als zweckmäßig, die Radialfunktionen nicht im Ortsraum, sondern im Fourierraum zu optimieren.

Gemäß den Überlegungen in Kap. 2.1/4 lautet der LCAO-Ansatz im Fourierraum:

$$(2.65) \quad \psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \sim g_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \sum_{\mu} b_{\mu}(\mathbf{k} + \mathbf{K}) d_{\mu n}(\mathbf{k})$$

$$(2.66) \quad d(\mathbf{k}) = \tilde{\Delta}^{-1}(\mathbf{k}) \cdot B(\mathbf{k}) \cdot [B^{\dagger}(\mathbf{k}) \cdot \tilde{\Delta}^{-1}(\mathbf{k}) \cdot B(\mathbf{k})]^{-1/2}$$

$$(2.67) \quad B_{\mu n}(\mathbf{k}) \triangleq \langle b_{\mu n} | \phi_{nk} \rangle = \sum_{\mathbf{K}} b_{\mu}(\mathbf{k} + \mathbf{K})^* \psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{K})$$

$$(2.68) \quad \Delta_{\mu\nu}(\mathbf{k}) \triangleq \langle b_{\mu n} | b_{\nu n} \rangle = \sum_{\mathbf{K}} b_{\mu}(\mathbf{k} + \mathbf{K})^* b_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{K})$$

$b_{\mu}(\mathbf{k} + \mathbf{K})$ ist das Fourierintegral der Atomfunktion $b_{\mu}(\vec{r})$:

$$(2.69) \quad b_{\mu}(\vec{p}) = \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}} b_{\mu}(\vec{r}) d\tau$$

Die einfache Form (2.64) bleibt im Fourierraum erhalten.

Es gilt

$$(2.70) \quad b_{\mu}(\vec{p}) \sim \bar{R}_{ne}(\mathbf{p}) \gamma_{em}(\mathbf{p}^0)$$

wobei $\bar{R}_{ne}(|\vec{p}|)$ gegeben ist durch

$$(2.71) \quad \bar{R}_{ne}(\mathbf{p}) = \int_0^{\infty} R_{ne}(r) j_{\ell}(pr) r^2 dr$$

Gemäß Gl. (2.65) sind die Fourierkoeffizienten $\gamma_n(\mathbf{k}+\vec{R})$ der Blochfunktionen und damit diejenigen der normalen Wannierfunktionen (s. Gl. (2.14)) in sehr einfacher Weise mit den Radialfunktionen im Fourierraum verknüpft. Man beachte, daß der Zusammenhang zwischen Radial- und Blochfunktionen nur im Fourierraum so einfach ist. Im Ortsraum hingegen gehen die Radialfunktionen über die Blochsummen ein, sodaß dort Atomfunktionen zu verschiedenen Gitterorten überlagert sind.

Unser Ziel ist es, die durch

$$(2.72) \quad J_n(\mathbf{k}) := \sum_{\eta, \vec{R}} \left| 1 - \frac{g_n(\mathbf{k}+\vec{R})}{\gamma_n(\mathbf{k}+\vec{R})} \right|^2$$

definierte, relative Abweichung der Blochfunktionen von den Approximationsfunktionen g_{nm} durch Variation der Radialfunktionen $\bar{R}_{ne}(\mathbf{p})$ minimal zu machen.* Man beachte, daß wir damit in unserem Verfahren eine zweifache Anpassung im quadratischen Mittel vornehmen: Durch eine erste Anpassung wird die funktionelle Abhängigkeit der LCAO-Entwicklungskoeffizienten $d_{\mu n}$ von den als gegeben betrachteten "Atomfunktionen" $b_{\mu}(\vec{p})$ bestimmt. In einer zweiten Anpassung, welche wir in diesem Abschnitt behandeln, wird die funktionelle Abhängigkeit als gegeben betrachtet und stattdessen die Atomfunktion $b_{\mu}(\vec{p})$ "nachvariiert". Dabei wird nun die relative Abweichung minimalisiert,

* Die Minimalisierung der relativen Abweichung bedeutet, daß alle Fourierkoeffizienten - unabhängig von ihrer Größe - in etwa mit derselben Genauigkeit approximiert werden. Will man bestimmte Fourierkoeffizienten genauer approximieren als andere, so wird man in die Summe (2.72) entsprechend gewählte Gewichte einführen.

da nur sie eine gleichmäßige gute Approximation garantiert*, insbesondere bei solchen Wellenfunktionen, die im Fourierraum stärker lokalisiert sind.

Wie können wir nun im einzelnen die Radialfunktionen variieren? Zunächst wird man daran denken, die $R_{ne}(r)$ nach einem geeigneten Funktionssatz zu entwickeln und die Koeffizienten zu variieren. Man könnte sie zum Beispiel durch eine Linearkombination von Slater- oder Gaußorbitalen darstellen und sowohl die Vorfaktoren als auch die Exponenten anpassen. Da man es allerdings mit einer nichtlinearen Anpassung zu tun hat, wird man aus rechentechnischen Gründen die Zahl der freien Parameter sehr klein halten müssen. Die eigenen Untersuchungen an Lithium haben gezeigt, daß dann eine gleichmäßige gute Approximation über größere Bereiche im Fourierraum nur schwer zu erhalten ist.

Eine andere Möglichkeit könnte in dem folgenden Iterationsverfahren bestehen:

Da die Matrix $d(k)$ in (2.65) nichtsingulär ist (wir nehmen genau so viele Entwicklungsfunktionen b_μ wie Blochfunktionen im Bandkomplex, sodaß $d(k)$ quadratisch ist), können wir die LCAO-Entwicklung (2.65) umkehren. Wir starten mit einem bekannten Satz von Radialfunktionen $R_{ne}^{(0)}(r)$ (z.B. den ursprünglichen atomaren Funktionen) und berechnen für gegebenes k die Matrix $d^{(0)}(k)$ gemäß (2.66). Durch Inversion der Gleichung (2.65) erhalten wir "neue" Atomfunktionen

$$(2.73) \quad b_\mu^{(1)}(k+\bar{r}) = \sum_n \gamma_n(k+\bar{r}) d^{(0)}(k)_{n\mu}^{-1}$$

Da die Vektoren $\bar{r}$ das gesamte reziproke Gitter durchlaufen, sind somit die neuen Radialfunktionen $\bar{R}_{ne}^{(1)}(r)$ an der diskreten, abzählbaren Menge von Punkten $|\beta| = |k+\bar{r}|$ gegeben. Durch Interpolation zwischen diesen Punkten können wir unter Beachtung von (2.70) die $R_{ne}^{(1)}(r)$ dann an jedem beliebigen Punkt bestimmen. **

* s. Fußnote S. 28

** Zur Interpolation werden nur die Punkte $|k+\bar{r}|$ für festes k herangezogen.

Auch das Iterationsverfahren bringt nicht immer den gewünschten Erfolg. Wenn wir einmal ganz schematisch die zu approximierenden Wellenfunktionen in Rumpf- und Leitungsbandzustände einteilen, so finden wir, daß die Fourierkoeffizienten $\varphi_n(\mathbf{k} + \mathbf{\bar{R}})$ der Rumpfbänder für viele Gittervektoren $\mathbf{\bar{R}}$ die gleiche Größenordnung besitzen. Die Leitungsbandzustände hingegen werden relativ stark um einen der Gittervektoren $\mathbf{\bar{R}}_0$ herum lokalisiert sein.* Die Atomfunktionen b_μ wird man so auswählen, daß sie in etwa dasselbe Lokalisationsverhalten zeigen. In den Überlappmatrizen $B_{\mu\nu}(\mathbf{k})$ und $A_{\mu\nu}(\mathbf{k})$ von Gl. (2.67/68) werden daher bei den Leitungsbändern einige "führende" Fourierkoeffizienten so stark überwiegen, daß sie sich bei der Iteration gemäß Gl. (2.73) nur wenig verändern, während die übrigen, "kleinen" Koeffizienten sehr stark verbessert werden. Im Gegensatz dazu werden bei den Rumpfbändern alle Fourierkoeffizienten gleichmäßig von der Iteration profitieren. Ein Beispiel möge dies erläutern. Der Einfachheit halber nehmen wir an, es sei nur eine einzige Blochfunktion durch eine einzige LCAO-Funktion zu approximieren. Aus (2.66) und (2.73) erhalten wir

$$(2.74) \quad b^{(1)}(\mathbf{k} + \mathbf{\bar{R}}) = \sqrt{\sum_{\mathbf{\bar{R}}} |b^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{\bar{R}})|^2} \varphi(\mathbf{k} + \mathbf{\bar{R}})$$

Wir nehmen an, die Fourierkoeffizienten $b^{(0)}(\mathbf{k})$ und $\varphi(\mathbf{k})$ seien führende Fourierkoeffizienten, d.h. groß gegen die Koeffizienten mit $\mathbf{\bar{R}} \neq 0$. Insbesondere sei $\varphi(\mathbf{k}) \approx 1$. (Dies trifft für das Leitungsband von Lithium zu, siehe Kap. 3). Dann ist nach (2.74) der Koeffizient $b^{(1)}(\mathbf{k})$ nur wenig von $b^{(0)}(\mathbf{k})$ verschieden, während $b^{(1)}(\mathbf{k} + \mathbf{\bar{R}})$ für $\mathbf{\bar{R}} \neq 0$ von $b^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{\bar{R}})$ stark abweichen kann.

Überlegt man sich, welche Punkte $\mathbf{p} = |\mathbf{k} + \mathbf{\bar{R}}|$ man bei festem $\mathbf{k}$

* Bei dieser Einteilung in Rumpf- und Leitungsbandzustände kommt es uns nur auf die Unterscheidung zwischen lokalisierten und nichtlokalisierten Wellenfunktionen an. Lokalisierte Leitungsbandzustände, wie z.B. die d-Zustände in den Übergangsmetallen, sind dann wie "Rumpfbänder" zu behandeln.

durch Abzählung der reziproken Gittervektoren $\vec{R}$ auf der positiven p -Halbachse erhält, so zeigt sich, daß im Intervall $[0, |\vec{R}_1|]$, wobei $\vec{R}_1$ der erste Nachbar im reziproken Gitter ist, nur sehr wenige Punkte liegen, während Intervalle der gleichen Länge weiter entfernt vom Nullpunkt mehr Punkte enthalten. Um Information über die "besten" Radialfunktionen im Intervall $[0, |\vec{R}_1|]$ zu erhalten, muß man daher mehrere k Punkte in das Iterationsverfahren einbeziehen, während außerhalb dieses Intervalls die Dichte der Punkte $|k + \vec{R}|$ bereits bei einem einzigen k - Wert ausreicht, um die Radialfunktionen zu interpolieren. Dabei kann es vorkommen, daß die für $p > |\vec{R}_1|$ für verschiedene k - Punkte interpolierten Radialfunktionen stark voneinander abweichen. Aus unseren Untersuchungen bei Lithium geht hervor, daß dies immer dann der Fall ist, wenn ein führender Fourierkoeffizient mit starker k -Abhängigkeit auftritt. In diesem Fall wird man das Iterationsverfahren nur für einen einzigen k - Punkt verwenden können.

Aus den vorangehenden Ausführungen ergibt sich, daß weder die Entwicklung der b_μ nach einem bekannten Funktionssatz noch das Iterationsverfahren das Optimierungsproblem alleine lösen. Es ist aber möglich, beide Methoden miteinander zu kombinieren, da ihre Wirkungsbereiche sich gut ergänzen: Wir benutzen dabei das Iterationsverfahren nur für den Punkt $k = 0$ und bestimmen damit die Radialfunktionen in den Punkten $p = \vec{K}$, wobei $\vec{K}$ alle Vektoren des reziproken Gitters durchläuft. Damit können wir die Radialfunktionen für $p \geq K_1$ interpolieren (z.B. durch passend gewählte Polynome 3. Grades). Außerdem sind sie bei $p = 0$ festgelegt. Für das Intervall $[0, |\vec{R}_1|]$ kann man dann eine geeignete Entwicklung verwenden. Da das Intervall relativ klein ist und die Werte der Radialfunktionen an den Intervallgrenzen festliegen, ist zu erwarten, daß eine kleine Zahl von Parametern ausreicht.

Der numerische Aufwand wird - trotz kleiner Parameterzahl - immer noch beträchtlich sein, da es sich um eine nichtlineare Optimierung handelt und man über mehrere k -Punkte sowie über alle Bänder des Bandkomplexes mitteln muß. Es empfiehlt sich daher, das Problem so weit wie möglich zu vereinfachen. Da wir

es nur mit hochsymmetrischen k -Punkten zu tun haben, bietet sich die Gruppentheorie an. Mit Hilfe bekannter Methoden [53] läßt sich zeigen, daß in hochsymmetrischen k -Punkten die Matrix der Entwicklungskoeffizienten $d(k)$ (siehe Gl.(2.65)) in eine direkte Summe von Untermatrizen verschiedener Symmetrie zerfällt, wenn die Entwicklungsfunktionen $b_{\mu k}$ genauso wie die Blochfunktionen $\phi_{n k}$ als Basisfunktionen zu den irreduziblen Darstellungen der kleinen Gruppe von k gewählt werden. Der Bandkomplex zerfällt in Blöcke gleicher Symmetrie und jeder Block kann im LCAO-Formalismus unabhängig von den anderen Blöcken behandelt werden. Im einfachsten Fall kommt eine irreduzible Darstellung im betrachteten Bandkomplex nur einmal vor, der entsprechende Unterblock ist eindimensional und im LCAO - Ansatz für dieses Band tritt nur eine einzige Radialfunktion auf. Man kann dann diese Radialfunktion in einem gewissen Bereich des Intervalls $[0, |\bar{R}_1|]$ relativ einfach optimieren und sie dann in diesem Bereich für die Blöcke anderer Symmetrie als bekannt voraussetzen. Meist kann man dabei den im Intervall $[0, |\bar{R}_1|]$ liegenden führenden Fourierkoeffizienten direkt variieren (für gegebenes k), sodaß überhaupt keine Entwicklung notwendig ist. Durch dieses Verfahren war es z.B. möglich, bei Lithium ohne eine Entwicklung auszukommen und die Radialfunktionen im Intervall $[0, |\bar{R}_1|]$ nur durch Variation der führenden Fourierkoeffizienten punktweise zu bestimmen. Natürlich wird dieser einfache Fall nur bei Bandkomplexen kleiner Dimension auftreten. Je größer der Bandkomplex, desto größer die Wahrscheinlichkeit, daß die einzelnen irreduziblen Darstellungen mehrmals auftreten. Hier kann es zweckmäßig sein, zunächst die Radialfunktionen für einen "minimalen" Bandkomplex zu bestimmen und dann durch Hinzunahme von weiteren Bändern und Radialfunktionen den vollständigen Bandkomplex sukzessive aufzubauen.

3. DIE INTERPOLATION DER WELLENFUNKTIONEN VON LITHIUM

3.1 DEFINITION DES BANDKOMPLEXES

Die von Bohn [29] mit Hilfe des MAPW - Verfahrens [30,31] unter Verwendung eines nichtlokalen Austauschpotentials berechnete Bandstruktur von Lithium ist in Abb. 1 dargestellt. Der einfachste Bandkomplex, welcher nahezu abgeschlossen ist (siehe Kap.2.3), umfaßt diejenigen fünf Bänder, die sich bei $k = 0$ mit

$$(3.1) \quad \Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_{15}$$

transformieren: das vollständig besetzte Rumpfband (Γ_1), welches

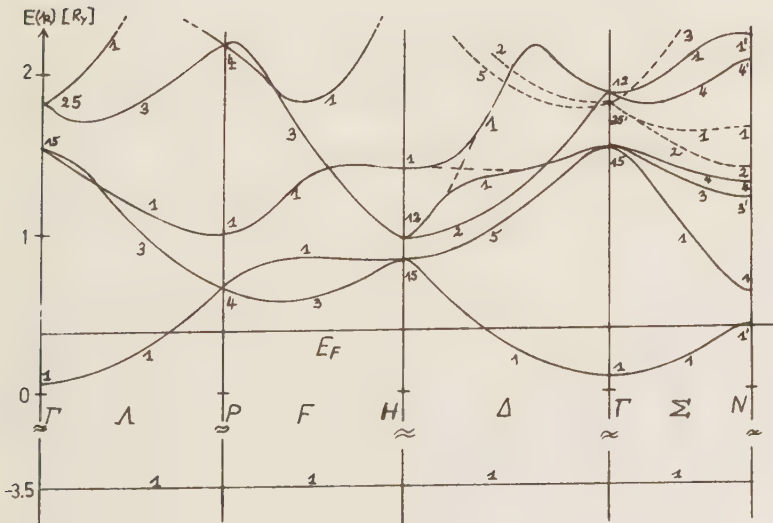


Abb. 1 MAPW - Bandstruktur von Lithium nach Bohn

dem atomaren 1s - Niveau entspricht, das halbbesetzte (bis $k_F \approx 0.6$ a.u.) Leitungsband (Γ_4), das bei $k = 0$ ebenfalls s-Symmetrie besitzt und aus dem atomaren 2s - Niveau hervorgeht, und drei weitere nichtbesetzte Bänder (Γ_{15}), welche bei $k = 0$ reine p-Symmetrie aufweisen und mit den im Atom gleichfalls nichtbesetzten 2p - Niveaus verwandt sind. Der kritische Punkt dieses "minimalen" Bandkomplexes ist der Punkt H_{12} , wo ein Leitungsband mit höheren, nicht im Bandkomplex enthaltenen Bändern zusammenhängt. Am Punkt H_{12} besitzt dieses Band reine d-Symmetrie, welche in unserem minimalen Bandkomplex nicht berücksichtigt wird.

Als Ausgangspunkt für die Optimierung wurden die von Fock und Petrashen [54] berechneten atomaren Wellenfunktionen

$$\begin{aligned}
 b_1(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{1s}(r) \\
 b_2(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{2s}(r) \\
 (3.2) \quad b_3(\vec{r}) &= i \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} R_{2p}(r) \\
 b_4(\vec{r}) &= i \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} R_{2p}(r) \\
 \text{mit} \quad b_5(\vec{r}) &= i \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} R_{2p}(r)
 \end{aligned}$$

$$(3.3) \quad R(r) = N \left(r^{\alpha^{(1)}} e^{-\beta^{(1)} r} + C r^{\alpha^{(2)}} e^{-\beta^{(2)} r} \right)$$

verwendet. Die numerischen Werte für die Koeffizienten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

	N	C	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$\alpha^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$
1s	6.77207	0.366924	2.4423	4.5531	0	0
2s	0.42550	-3.265560	0.6632	2.2220	1	0
2p	0.21950	0.706475	0.5166	1.9662	1	1

Tab. 1 Koeffizienten der Slaterorbitale für die atomaren Radialfunktionen von Lithium nach Fock und Petrashen.

Die Radialfunktionen sind in Abb. 2 und 3 dargestellt. Mit r_0 ist der minimale Durchmesser der Wigner-Seitz-Zelle bezeichnet. Man beachte, daß nur die 1s-Rumpffunktion innerhalb der Zelle zu Null geht, während sich die 2s- und die 2p-Funktion weit über die Elementarzelle hinaus erstrecken. Es ist deshalb nicht zu verwundern, daß Lafon und Lin [46] bei ihrer LCAO-Bandstrukturrechnung Überlappintegrale bis zu 30 kubischen Nachbarn mitnehmen mußten, um Konvergenz zu erzielen.

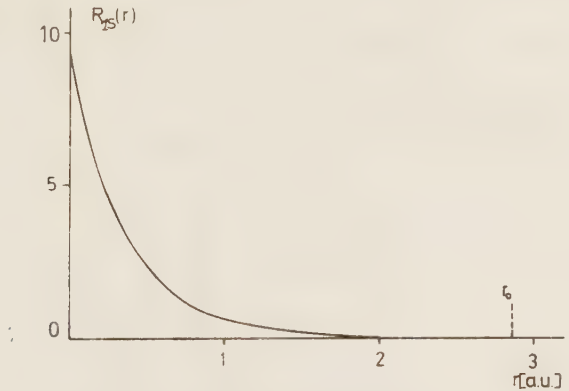


Abb. 2 1s-Radialfunktion von Lithium

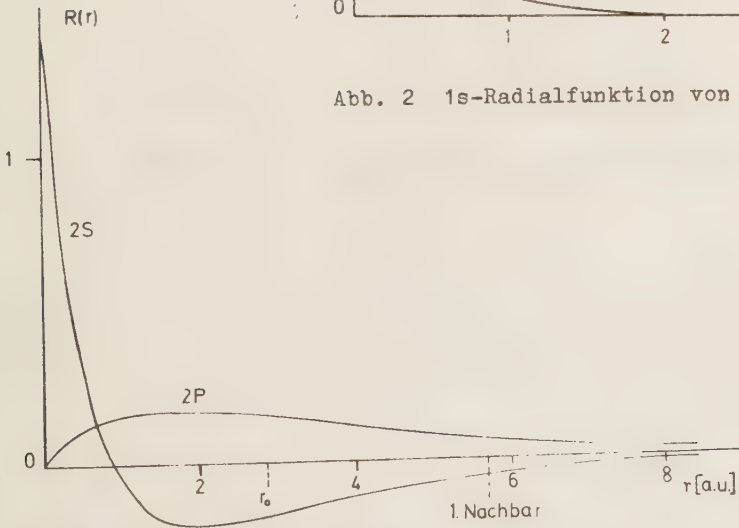


Abb. 3 2s- und 2p-Radialfunktionen von Lithium

Die Radialfunktionen (3.3) sind gemäß

$$(3.4) \quad \int_0^{\infty} R(r)^2 r^2 dr = 1$$

normiert. Für die Fouriertransformierten

$$(3.5) \quad b_{\mu}(\vec{p}) := \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}} b_{\mu}(r) dr$$

ergibt sich mit den Hilfsformeln

$$(3.6) \quad \int_0^{\infty} e^{-\beta r} \cos pr dr = \frac{\beta}{\beta^2 + p^2} \quad ; \quad \int_0^{\infty} e^{-\beta r} \sin \beta r dr = \frac{p}{\beta^2 + p^2}$$

die Darstellung

$$(3.7) \quad \begin{aligned} b_1(\vec{p}) &= \bar{R}_{1s}(p) \\ b_2(\vec{p}) &= \bar{R}_{2s}(p) \\ b_3(\vec{p}) &= \frac{p_x}{p} \bar{R}_{2p}(p) \\ b_4(\vec{p}) &= \frac{p_y}{p} \bar{R}_{2p}(p) \\ b_5(\vec{p}) &= \frac{p_z}{p} \bar{R}_{2p}(p) \end{aligned}$$

mit

$$(3.8) \quad \bar{R}_{1s}(p) = 2\sqrt{4\pi} N \left(\frac{\beta^{(1)}}{[\beta^{(1)2} + p^2]^2} + G \frac{\beta^{(2)}}{[\beta^{(2)2} + p^2]^2} \right)$$

$$(3.9) \quad \bar{R}_{2s}(p) = 2\sqrt{4\pi} N \left(\frac{3\beta^{(1)2} - p^2}{[\beta^{(1)2} + p^2]^3} + G \frac{\beta^{(2)}}{[\beta^{(2)2} + p^2]^2} \right)$$

$$(3.10) \quad \bar{R}_{2p}(p) = 8\sqrt{12\pi} N \left(\frac{\beta^{(1)}}{[\beta^{(1)2} + p^2]^3} + G \frac{\beta^{(2)}}{[\beta^{(2)2} + p^2]^3} \right) \cdot p$$

Die Radialfunktionen im Fourierraum sind in Abb. 4 dargestellt. Man beachte, daß die 2s- und die 2p-Funktion fast vollständig innerhalb der 1.BZ lokalisiert sind, während die Rumpffunktion nur schwach abfällt.*

* Nach (3.8) ergibt sich die Halbwertsbreite der 1s-Funktion zu $p \approx \beta_{1s}^{(2)} \approx 4.5$ a.u.

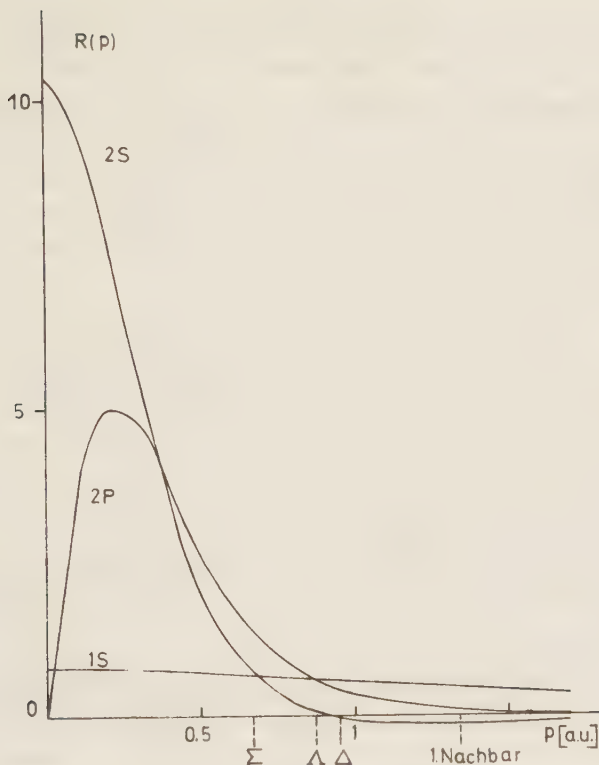


Abb. 4 Radialfunktionen von Lithium im Fourierraum
 Δ, Σ, Λ bezeichnen die Ausdehnung der 1.BZ
in den entsprechenden Richtungen

Bevor wir im nächsten Abschnitt die Optimierung der Radialfunktionen erläutern, wollen wir eine Vermutung darüber anstellen, in welcher Richtung sich die Radialfunktionen aller Wahrscheinlichkeit nach bei der Optimierung verändern werden. Dazu betrachten wir die Abb. 5, wo die Fourierkoeffizienten $\gamma_n(\vec{p})$ für $\vec{p}$ in Σ -Richtung (d.h. $\sim (1,0,1)$) für die ersten drei Bänder mit Σ_4 -Symmetrie aufgetragen sind.* Vergleicht man das nicht-besetzte Band von Abb. 5 mit der 2p-Funktion von Abb. 4, so wird

* Ähnliche Kurven ergeben sich, wenn $\vec{p}$ in eine andere Richtung zeigt.

man vermuten, daß sich der Schwerpunkt der 2p-Funktion zu größeren p -Werten, etwa zur Zonengrenze der BZ verschieben wird. Dies tritt tatsächlich auch ein.

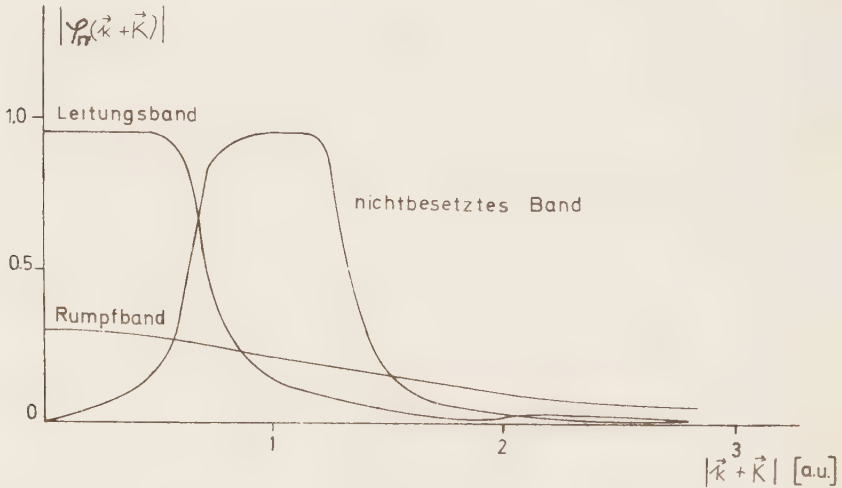


Abb. 5 Fourierkoeffizienten der ersten drei Bänder mit Σ_4 -Symmetrie. Der Vektor $\vec{k} + \vec{K}$ zeigt in Σ -Richtung

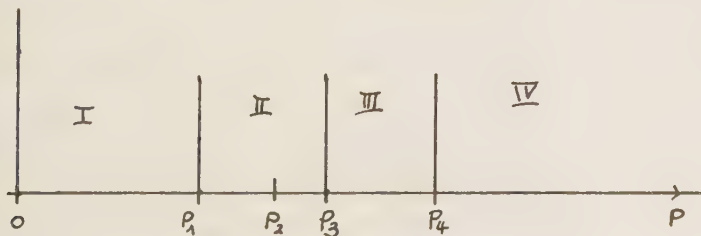
3.2 OPTIMIERUNG DER RADIALFUNKTIONEN

Die Optimierung der Radialfunktionen wurde wie in Kap.2.6 beschrieben durchgeführt, ohne daß eine Entwicklung nach einem Funktionensystem notwendig war. Der Bandkomplex ist nämlich so klein, daß an einzelnen k -Punkten einige Symmetrien (irreduzible Darstellungen der kleinen Gruppe von k) nur einmal vorkommen. Es sind dies

- alle hochsymmetrischen Richtungen (es wurden nur $\Delta, \Sigma, \Lambda, \Gamma$ berücksichtigt). Hier kommen die nichtidentischen Darstellungen $\Sigma_3, \Sigma_4, \Delta_5, \Lambda_3, \Gamma_3$ nur einmal vor und man findet, daß bei den entsprechenden Wellenfunktionen im LCAO - Ansatz nur die 2p-Funktion auftritt.
- der Endpunkt der Σ -Richtung. Hier tritt die Darstellung N_1 nur einmal auf, sodaß in den LCAO-Ansatz für das Leitungsband ebenfalls nur die 2p-Funktion eingeht.

Darüberhinaus erscheint am Endpunkt der Σ -Richtung die Darstellung N_1 nur zweimal und zwar bei dem Rumpf- und bei dem nichtbesetzten Σ_1 -Band. Im LCAO-Ansatz für diese beiden Bänder kommen infolgedessen nur die 1s- und die 2s-Funktion vor. Setzt man die 1s-Funktion als bekannt an, so hat man auch hier faktisch eine Abhängigkeit von nur einer einzigen zu optimierenden Radialfunktion.

Die reelle, positive p-Achse wurde daher in vier Intervalle unterteilt:



Die vier Punkte p_1 haben die folgende Bedeutung:

$$p_1 = \frac{\pi}{a} \sqrt{2} = 0.67 \text{ [a.u.]} : \text{Endpunkt der } \Sigma\text{-Richtung in der 1. BZ}$$

$$p_2 = \frac{2\pi}{a} = 0.95 \text{ [a.u.]} : \text{Endpunkt der } \Delta\text{-Richtung in der 1. BZ}$$

$$p_3 = \frac{\pi}{a} \sqrt{6} = 1.16 \text{ [a.u.]} : \text{Betrag des Vektors } \vec{p}_1 + \vec{K}_1$$

$$p_4 = \frac{2\pi}{a} \sqrt{2} = 1.34 \text{ [a.u.]} : \text{Betrag des Vektors } \vec{K}_1$$

Hier ist $\vec{K}_1 = (-1, 1, 0)$ der erste Nachbar im reziproken Gitter. Das Intervall IV wurde auf $p \leq 10$ [a.u.] begrenzt. Dies entspricht etwa 1000 reziproken Gittervektoren.

In Tab. 2 findet sich eine Übersicht darüber, welche Bänder an welchen k -Punkten zur Optimierung der Radialfunktionen in den einzelnen Punkten p_i und den Intervallen I - IV herangezogen wurden. Die Numerierung der Bänder ergibt sich - für jede einzelne Symmetrie - durch Abzählung nach wachsender Energie gemäß Abb. 1. Die k -Punkte sind in Einheiten von $k_{\max}$ angegeben, wobei

		1s	2s	2p
Iterationsverfahren	$k=0$	p_0, IV	p_0, IV	p_0, IV
	$k=0.1, 0.2, \dots, 1.0 \quad \Delta, \Sigma, \Lambda$	I - III	-	-
Variation der führenden Fourierkoeffizien- ten	$k=0.1, 0.2, 0.3$ $\Delta_1, \Sigma_1, \Lambda_1 : E_2$	-	I	I
	$k=1.0, N'_1 : E_0$	-	-	p_1
	$k=1.0, N_1 : E_1$	-	p_1	-
	$k=0.1, 0.2, \dots, 1.0; \Sigma_3 : E_0$	-	-	III
	$k=0.7, 0.8, 0.9$ $\Delta_1 : E_1$	-	II+III	-

Tab. 2 Zur Optimierung der Radialfunktionen

$k_{\max}$ für die drei Richtungen Δ, Σ, Λ durch $\frac{2\pi}{a}$, $\frac{\pi}{a}\sqrt{2}$, $\frac{\pi}{a}\sqrt{3}$ gegeben ist.

Wie aus der Tab.2 ersichtlich, wurde das Iterationsverfahren (siehe (2.73)) bei der 1s-Rumpffunktion für mehrere k-Punkte benutzt, bei den beiden anderen Radialfunktionen hingegen nur für $k = 0$. Dies erklärt sich damit, daß - infolge der schwachen k-Abhängigkeit der Rumpffunktion im Fourierraum - die für verschiedene k-Werte mit Hilfe des Iterationsverfahrens an den Punkten $|\vec{k} + \vec{K}|$ erhaltenen "neuen" Radialfunktionen nur wenig voneinander abweichen. Bei der 2s- und der 2p-Funktion hingegen ergeben sich - infolge der starken k-Abhängigkeit der führenden Fourierkoeffizienten im Intervall I-III - für verschiedene Werte von k so stark voneinander abweichende Ergebnisse, daß eine Mittelung über mehrere k-Punkte nicht sinnvoll ist. Zur Optimierung der 2s- und der 2p-Funktion wurde daher das Iterationsverfahren nur für den Punkt $k=0$ verwendet und damit die Radialfunktionen an den Werten $p = |\vec{K}|$ festgelegt. Dies ermöglicht eine Interpolation im Intervall IV. Zur Bestimmung der Radialfunktionen in den Intervallen I-III wurden die führenden Fourierkoeffizienten direkt variiert, und zwar so, daß die durch (2.72) definierte relative Abweichung für die ersten 249 Gittervektoren ($|\vec{K}| \leq 5$ [a.u.], 13 kubische Schalen) minimal war.

3.3. DISKUSSION DER RADIALFUNKTIONEN

Zusätzlich zu dem in Kap. 3.1 beschriebenen 5-Bandkomplex wurde ein 4-Bandkomplex mit der Symmetrie

$$\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_{1s}$$

untersucht, der sich aus dem 5-Bandkomplex durch Fortlassen des Rumpfes ergibt. Es sollte dabei festgestellt werden, ob das Optimierungsverfahren auch bei Nichtberücksichtigung von Rumpffunktionen im LCAO-Ansatz befriedigende Ergebnisse für die Wellenfunktionen der Leitungsbänder liefert. Dies ist insbesondere bei schwereren Elementen von Interesse, da dort mehr Rumpfelektronen vorhanden sind und es dann vorteilhaft ist, wenn man die Rumpffunktionen im LCAO-Ansatz nicht mitzunehmen braucht.

Die normierten Radialfunktionen sind in den Abb. 6 - 11 dargestellt.

Wie zu erwarten, weicht die 1s-Rumpffunktion (Abb. 6 u. 7) im Kristall nur sehr wenig (maximal 5 %) von derjenigen im Atom ab, da es sich um einen energetisch sehr tiefliegenden Zustand handelt (≈ 3.6 Rydberg unter dem Γ_1 -Niveau des Leitungsbandes). Im Fourierraum (Abb. 6) fällt sie nur langsam ab, im Ortsraum hingegen ist sie völlig in der Elementarzelle lokalisiert (Abb. 7). Im Gegensatz dazu sind die 2s- und die 2p-Funktion im Fourierraum weitgehend in der 1. BZ lokalisiert, während sie sich im Ortsraum über viele Elementarzellen hin erstrecken.

Betrachten wir zunächst die 2s-Funktion in Abb. 8a. Für kleine Werte von p, d.h. innerhalb der 1. BZ verlaufen die optimierten Funktionen (im folgenden "Kristallfunktionen" genannt) wesentlich flacher als die Atomfunktion. Besonders ausgeprägt ist dies bei der Funktion des 4-Bandkomplexes. Wir interpretieren es als Ausdruck des Ebenen-Wellen-Charakters des Leitungsbandes. In der Näherung freier Elektronen würde näm-

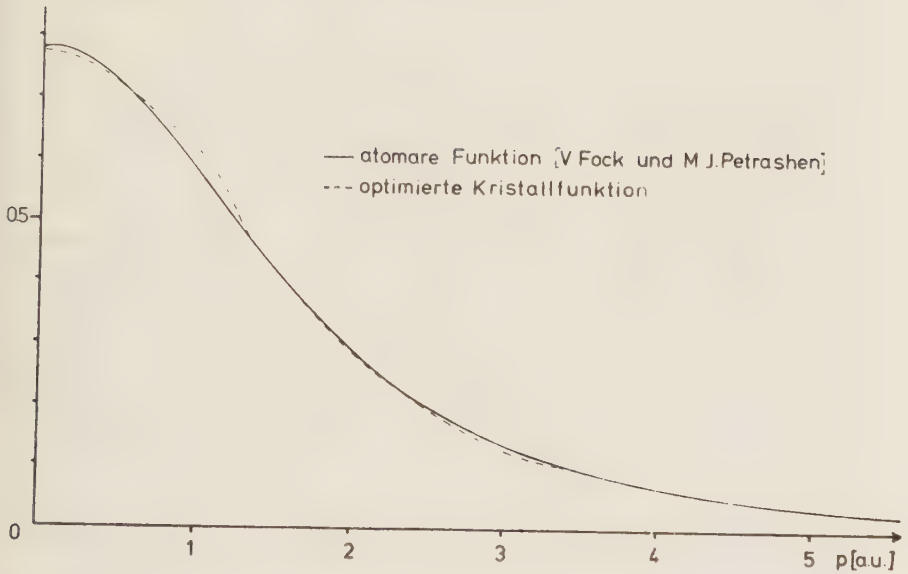


Abb. 6 1s-Radialfunktion von Lithium im Fourierraum

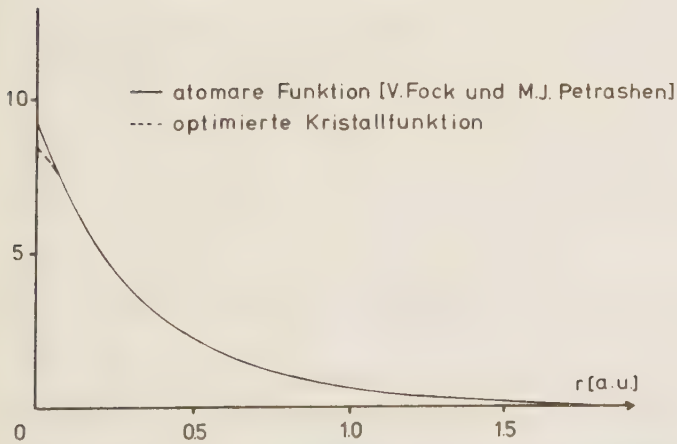


Abb. 7 1s-Radialfunktion von Lithium im Ortsraum

lich das Leitungsband im Fourierraum durch eine Funktion dargestellt, welche innerhalb der 1. BZ konstant ist und außerhalb überall verschwindet.*

In Abb. 8b sind die 2s-Radialfunktionen für große Werte von p dargestellt. Man sieht, daß für $p \geq 2$ die Kristallfunktion des 4-Bandkomplexes bis auf einen konstanten Faktor mit der 1s-Rumpffunktion übereinstimmt. Dies ist eine Folge der Orthogonalität von Rumpf- und Leitungsbandzuständen. Um das zu verstehen, beachten wir, daß zur Optimierung der Radialfunktionen im Intervall IV, d.h. für $p \geq |\bar{\epsilon}_4| = 1.34$ [a.u.] (siehe Kap.3.2) nur die Blochfunktionen zu $k=0$ verwendet wurden. Da das Leitungsband bei $k=0$ reine s-Symmetrie besitzt, wird es im 4-Bandkomplex allein durch die 2s-Funktion beschrieben. Die optimierte Radialfunktion des 4-Bandkomplexes in Abb. 8b ist daher direkt proportional zur Fouriertransformierten des Leitungsbandzustandes mit $k=0$, dessen Fourierkoeffizienten - auf Grund der Rumpf-orthogonalität - bei großen Werten von p mit denjenigen der Rumpffunktion übereinstimmen. Beim 4-Bandkomplex nimmt also die 2s-Funktion infolge des Optimierungsverfahrens eine solche Form an, daß die LCAO-Blochfunktionen näherungsweise auf dem Rumpf orthogonal sind, obwohl dieser nicht explizit im LCAO-Ansatz enthalten ist.

Es fällt auf, daß die 2s-Radialfunktion des 5-Bandkomplexes in Abb. 8b schneller abfällt als diejenige des 4-Bandkomplexes. Wir erklären dies damit, daß im 5-Bandkomplex - infolge der expliziten Berücksichtigung des Rumpfes im LCAO-Ansatz - die 2s-Funktion in geringerem Maße zur Rumpforthogonalität des Leitungsbandes beiträgt, als dies beim 4-Bandkomplex der Fall ist.

Bei den 2p-Radialfunktionen stimmen die Kristallfunktionen bei großen Werten von p weitgehend mit der Atomfunktion überein (siehe Abb. 9b).

* Dazu beachte man, daß die ebene Welle $\phi_k(\vec{r}) := \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ nach (2.8 u. 2.9) das folgende Fourierspektrum besitzt:

$$\varphi(k+\bar{k}) = \begin{cases} 1 & \bar{k} = 0 \\ 0 & \bar{k} \neq 0 \end{cases}$$

Siehe auch das Fourierspektrum des Leitungsbandes in Abb. 5

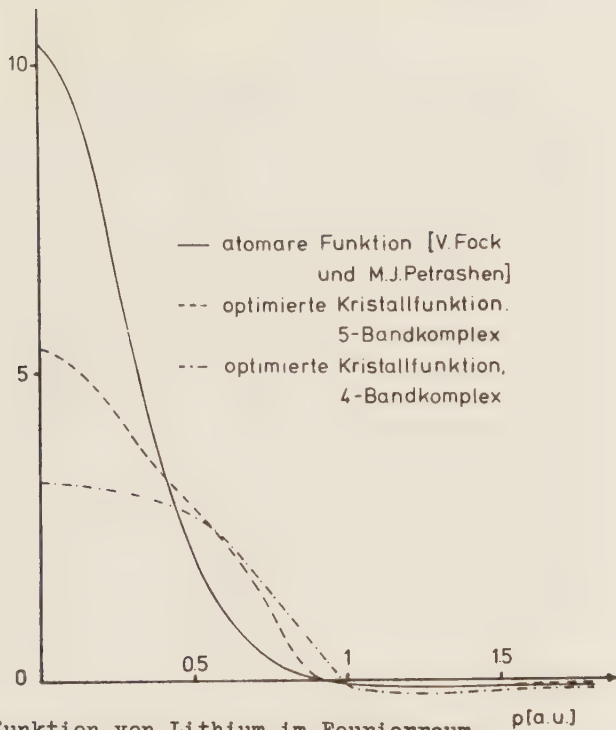


Abb. 8a 2s-Radialfunktion von Lithium im Fourierraum $p[\text{a.u.}]$

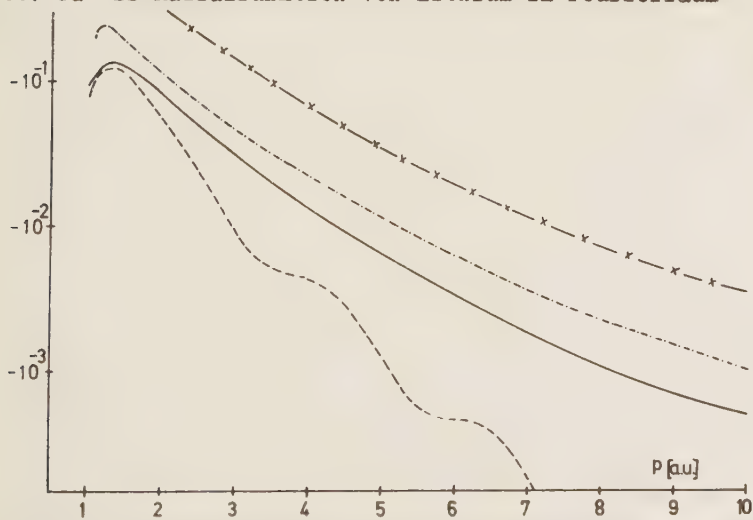


Abb. 8b 2s-Radialfunktion von Lithium im Fourierraum für $p > 1$ und Vergleich mit der 1s-Rumpffunktion -x-x-

Hier macht sich der Kristall nur für $p \lesssim 1.5$ bemerkbar (Abb. 9a): und zwar ist der Schwerpunkt der Kristallfunktionen in Richtung der Oberfläche der 1. BZ hin verschoben. Dies fällt besonders beim 4-Bandkomplex auf, wo das Maximum bei $p = \frac{\pi}{a} \sqrt{2} = 0.67 a.u.$, d.h. am Endpunkt der Σ' -Richtung und damit am Übergang zur BZ des nächsten Nachbarn liegt. Auch hier offenbart sich der Ebenen-Wellen-Charakter der approximierten Wellenfunktionen, und zwar der unbesetzten, höheren Leitungsbandzustände. Eine kurze Überlegung mag dies verdeutlichen: Charakterisiert man die Leitungsbänder nicht durch den Bandindex n , sondern (zusammen mit dem Blochvektor k) durch einen nichtreduzierten Ausbreitungsvektor im $\vec{p}$ -Raum (d.h. im sog. ausgedehnten Zonenschema [55]), so entsprechen unsere 4 Leitungsbänder der ersten und 3 höheren Brillouinzonen. Approximiert man das von diesen 4 Brillouinzonen überdeckte Volumen im $\vec{p}$ -Raum durch eine Kugel von gleichem Volumen, so berechnet sich der Radius dieser Kugel zu $p_{eff} = 2 k_F^{(0)}$, wobei $k_F^{(0)} = 0.589 [a.u.]$ der Fermimpuls von freien Elektronen bedeutet. Die 4 Leitungsbänder unseres Bandkomplexes überdecken daher im ausgedehnten Zonenschema in etwa eine Kugel vom Radius $p_{eff} \approx 1.2 a.u.$. Da sich die unbesetzten Leitungsbänder unseres Bandkomplexes im wesentlichen aus dem atomaren p-Niveau ergeben, verwundert es nicht, daß die 2p-Kristallfunktionen vor allem innerhalb der Kugel vom Radius p_{eff} von der atomaren Funktion abweichen. Andererseits zeigt die Übereinstimmung von Kristall- und Atomfunktionen für $p \gtrsim 1.5 a.u.$ daß die approximierten Wellenfunktionen in Kernnähe atomaren Charakter besitzen.

Betrachten wir nun die 2s-Funktion im Ortsraum (Abb. 10). Im größten Teil der Wignerseitzzelle, d.h. für r zwischen 1.2 und 4 stimmen alle drei Funktionen im wesentlichen überein. Für $r \rightarrow 0$ hingegen weicht die Funktion des 5-Bandkomplexes von den anderen beiden stark ab. Der Knoten ist nach innen gerückt und ihr Wert bei $r=0$ ist etwa 10 mal kleiner als bei der Atomfunktion. Dies entspricht dem schnellen Abfall der Fouriertransformierten außerhalb der BZ. (siehe Abb. 8b). Die Funktion des 4-Bandkomplexes hingegen weicht auch für $r \rightarrow 0$ wenig von der atomaren Radialfunktion ab, was wieder auf den atomaren Cha-

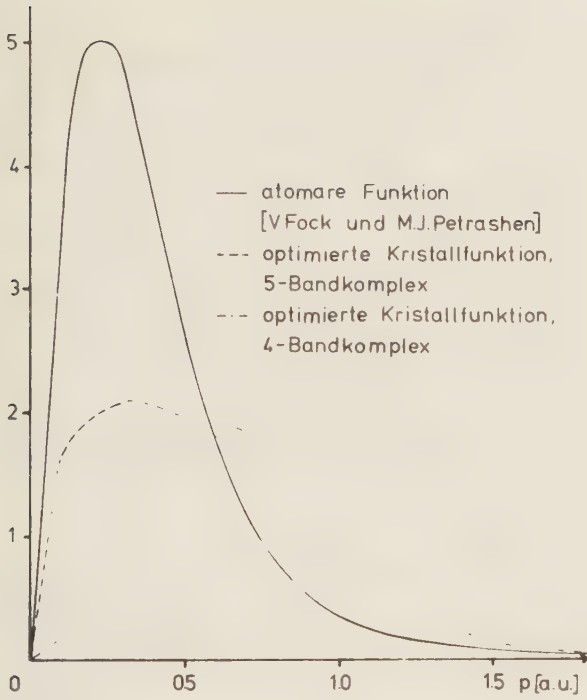


Abb. 9a 2p-Radialfunktion von Lithium im Fourierraum

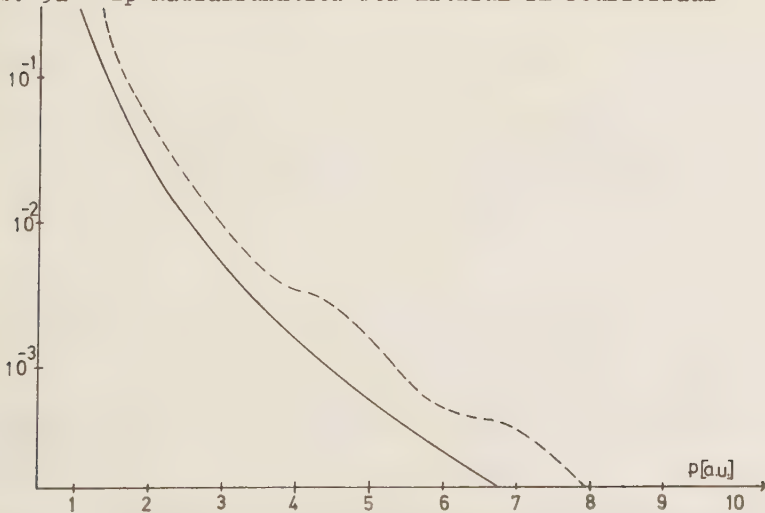


Abb. 9b 2p-Radialfunktion im Fourierraum von Lithium für $p > 1$ a.u.

akter des Leitungsbandes in Kernnähe hinweist.

Bei großen Werten von r weichen beide optimierten Kristallfunktionen von der atomaren Funktion ab. Diese zeigt nur einen einzigen Knoten bei $r = 0.8 \text{ a.u.}$ und fällt sonst exponentiell ab. Die Kristallfunktionen hingegen gehen etwa beim nächsten Gitterort ($r \approx 5.7 \text{ a.u.}$) durch Null und zeigen weiter außen gedämpfte Oszillationen, wie sie für die im Kontinuum liegenden Lösungen der atomaren Schrödingergleichung typisch sind. Diese Oszillationen sind eine Folge des flachen Verlaufs der $2s$ -Funktionen im Fourierraum innerhalb der 1. BZ (siehe Abb. 8a) und treten auch bei der Wannierfunktion des freien Elektrons auf. Wir wollen dies etwas genauer betrachten.

In der Näherung freier Elektronen ist die Wannierfunktion des Leitungsbandes gemäß Gl. (2.4) gegeben durch

$$(3.11) \quad W(\vec{r}) = \frac{\sqrt{V_Z}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d^3k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Dieses Integral kann analytisch angegeben werden [56]. Es hat die Eigenschaft, an allen von Null verschiedenen Gitterorten zu verschwinden. Zum Vergleich mit der $2s$ -Radialfunktion berück-

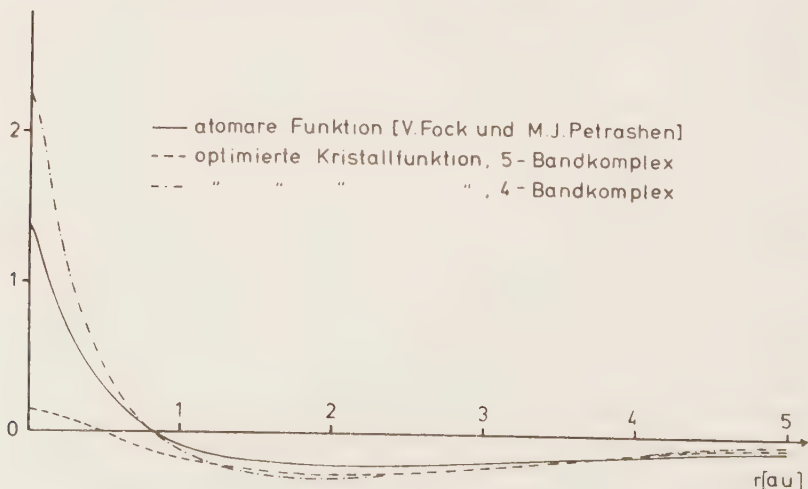


Abb. 10 $2s$ -Radialfunktion von Lithium im Ortsraum

sichtigen wir in (3.11) nur den s-Anteil. Dabei ersetzen wir die BZ näherungsweise durch eine Kugel gleichen Volumens mit dem Radius

$$k_0 = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V_{BZ}} = \sqrt[3]{2} k_F^{(0)}$$

Damit erhalten wir

$$(3.12) \quad W_S(r) := \int W(\vec{r}) d\Omega \approx \frac{\sqrt{V_2}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{r} \int_0^{k_0} k \sin kr dk = \frac{3}{\sqrt{V_2}} \frac{j_1(k_0 r)}{(k_0 r)}$$

Man beachte, daß sich ein analoger Ausdruck für die Radialfunktion $R_{2s}(r)$ ergeben würde, wenn man $\bar{R}_{2s}(p)$ durch $R_{2s}(p) \sim \Theta(k_0 - p)$ approximieren würde. $\Theta(x)$ ist die Heavisidesche Stufenfunktion.

In Tab. 3 haben wir zum Vergleich die Nulldurchgänge der 2s-Radialfunktionen und der Wannierfunktion (3.12) zusammengestellt. Dabei finden wir qualitativ gute Übereinstimmung.

Funktion	Knoten bei [a.u.]					mittl. Abstand
Atomar	0.8	-	-	-	-	-
5-Bandk.	0.5	6.7	10.0	14.4	18.0	3.8
4-Bandk.	0.8	5.7	9.2	12.5	15.4	3.2
Freies El.	-	6.1	10.6	14.8	19.1	4.2

Tab. 3 Knoten der 2s-Radialfunktionen im Ortsraum im Vergleich zur Wannierfunktion des freien Elektrons Gl. (3.12). Der erste Nachbar im Gitter liegt bei 5.7 a.u.

Die optimierten 2p-Funktionen (Abb. 11) zeigen für große Werte von r ein analoges Verhalten wie die entsprechenden 2s-Funktionen: gedämpfte Oszillationen mit Nulldurchgängen, während die atomare Funktion keinen Knoten besitzt und exponentiell abfällt.

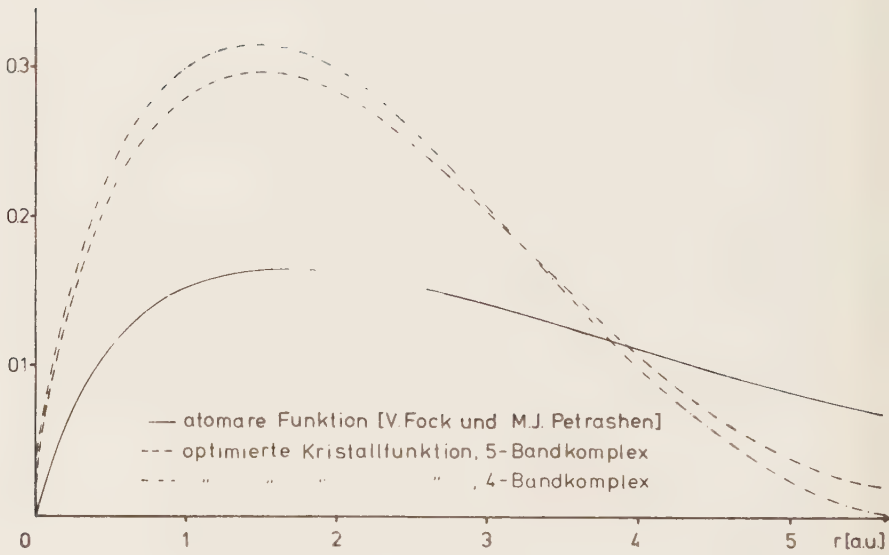


Abb. 11 2p-Radialfunktion von Lithium im Ortsraum

3.4 WIE GUT IST DIE LCAO-APPROXIMATION?

Da die Optimierung der Radialfunktionen vorgenommen wurde, um - im Rahmen der LCAO-Approximation - Blochmatrixelemente einfach und in großer Zahl berechnen zu können, müssen wir prüfen, wie gut die Wellenfunktionen approximiert werden. Wir zeigen daher in diesem Paragraphen numerische Ergebnisse für die Wellenfunktionen sowie für einige häufig auftretende Matrixelemente und vergleichen sie mit den bei der Benutzung der exakten Wellenfunktionen gewonnenen Werten. Dabei unterscheiden wir vier LCAO-Approximationen:

- 5-Bandkomplex mit atomaren (d.h. nicht optimierten) Radialfunktionen
- 5-Bandkomplex mit optimierten Radialfunktionen
- 4-Bandkomplex mit atomaren (d.h. nicht optimierten) Radialfunktionen
- 4-Bandkomplex mit optimierten Radialfunktionen

In allen vier LCAO-Approximationen wurde der in Kap. 2.4 beschriebene Formalismus verwendet.

3.4.1 FOURIERKOEFFIZIENTEN

In den Abb. 12 und 13 sind die Fourierkoeffizienten $\gamma_n(k+\bar{k})$ des (halbbesetzten) Leitungsbandes sowie des ersten nichtbesetzten Bandes mit Σ_1 -Symmetrie als Funktion von $\vec{p} = k + \bar{k}$ für $\vec{p}$ in Σ_1 -Richtung aufgetragen. Zusätzlich zu den vier LCAO-Approximationen wurde auch die 1-OPW-Näherung eingezeichnet, welche oft für Abschätzungen verwendet wird. Man beachte, daß vom Leitungsband (Abb. 12) nur der Endpunkt der Σ_1 -Richtung zur Optimierung der Radialfunktionen verwendet wurde. (siehe Tab. 2). Vom Σ_1 -Band in Abb. 13 hingegen auch die Punkte $k = 0.1, 0.2, 0.3$ (in Einheiten von $\frac{\pi}{a}$).

Man sieht, daß alle LCAO-Approximationen mit Ausnahme der nichtoptimierten 4-Band-Approximation wesentlich bessere Näherungen darstellen als 1-OPW. Insbesondere an den Zonengrenzen ist LCAO nahezu exakt und liefert in richtiger Weise den Vorzeichen-

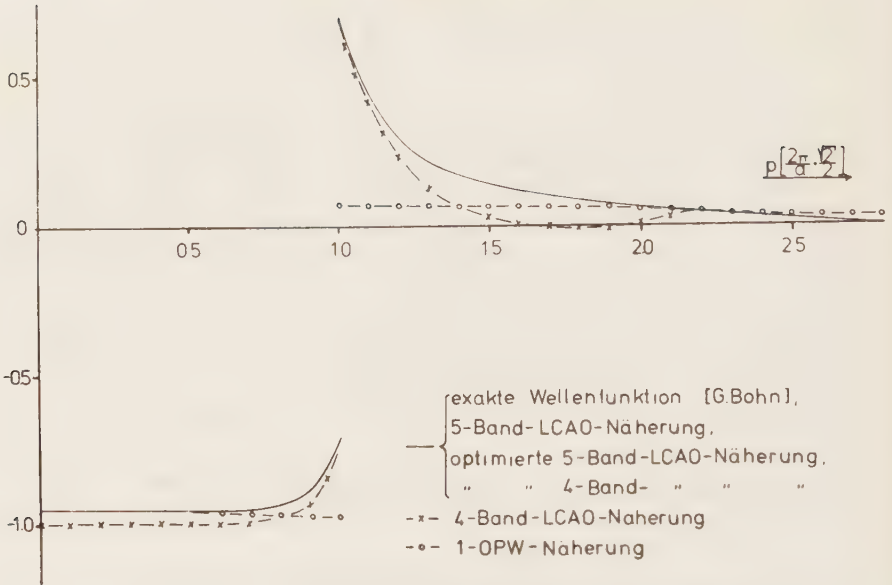


Abb. 12 Fouriertransformierte des Leitungsbandes mit $\vec{p}$ in Σ - Richtung

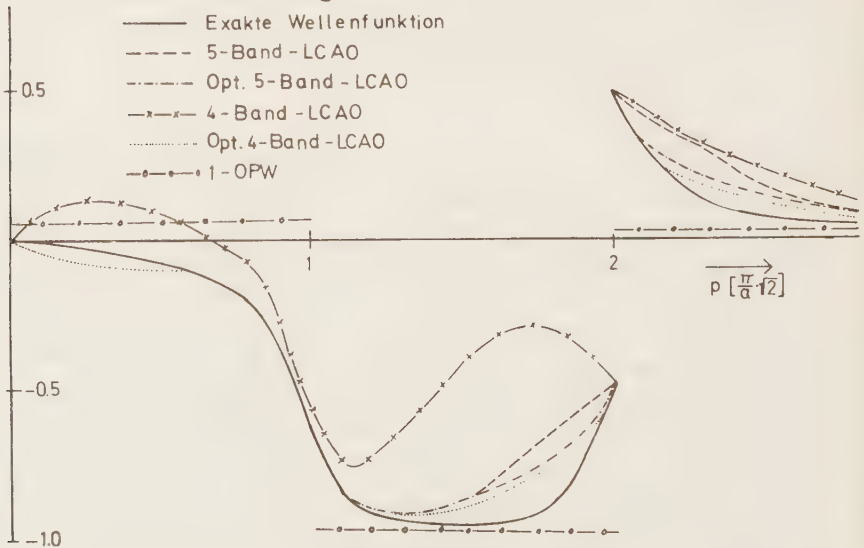


Abb. 13 Fouriertransformierte des ersten nicht besetzten Leitungsbandes mit Σ_1 -Symmetrie, $\vec{p}$ in Σ -Richtung

wechsel (der Betrag des Fourierkoeffizienten geht stetig durch), während bei 1-OPW der Betrag des Fourierkoeffizienten einen großen Sprung aufweist.* Innerhalb der Gruppe der LCAO-Approximationen fällt auf, daß die nicht optimierte 5-Band-Näherung, welche auch von Lafon und Lin bei ihrer Bandstrukturrechnung [46] benutzt wurde, erstaunlich gute Werte liefert. Die entsprechende 4-Band-Näherung hingegen ergibt zum Teil erhebliche Abweichungen. Hier macht sich die fehlende Rumpforthogonalität bemerkbar. Die optimierte 4-Band-Näherung wiederum enthält die Orthogonalität weitgehend und ist daher mit den beiden 5-Band-Näherungen vergleichbar.

Beim Vergleich der Abb. 12 mit der Abb. 13 fällt auf, daß das besetzte Leitungsband wesentlich besser approximiert wird als das höhere, unbesetzte Band. Wir erklären dies damit, daß bei den besetzten Zuständen die s- und p-Symmetrie stark überwiegt, während sich bei den höheren Bändern die - in unserem "minimalen" Bandkomplex nicht berücksichtigten - Anteile mit d-Symmetrie bemerkbar machen.

3.4.2. IMPULSMATRIXELEMENTE

In den Abb. 14, 15 und 16 sind die Gradienten (d.h. die Diagonalelemente des Impulsoperators) der Leitungsbänder mit Δ - und Σ_1 -Symmetrie aufgetragen.** Wieder schneidet die nicht optimierte 4-Band-Näherung am schlechtesten ab.

Man beachte, daß das nicht besetzte Δ_1 -Band (Abb. 15) sehr schlecht wiedergegeben wird, da im Punkt H_{12} (siehe Abb. 1) der Bandkomplex nicht abgeschlossen ist. Der Einfluß der Optimierung auf solche Bänder, die überhaupt nicht zur Optimie-

* Man beachte, daß dies nicht nur für die optimierten, sondern auch für die nicht/optimierten LCAO-Approximationen gilt.

** Die Σ_3 -Symmetrie wird nicht gezeigt, da die entsprechende Wellenfunktion in starkem Maße zur Optimierung der Radialfunktionen verwendet wurde (siehe Tab. 2).

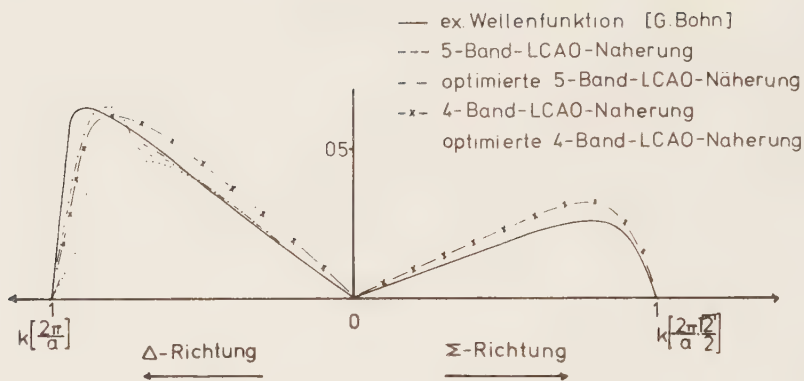


Abb. 14 Gradient des Leitungsbandes

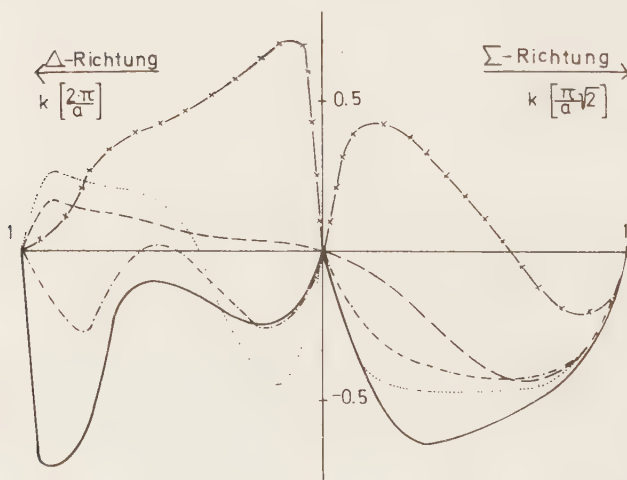


Abb. 15 Gradient des ersten nicht besetzten Leitungsbandes mit Δ_1 - bzw. Σ_1 -Symmetrie. Bezeichnung der Kurven wie in Abb. 14

nung verwendet wurden, läßt sich aus Abb. 16 entnehmen.*

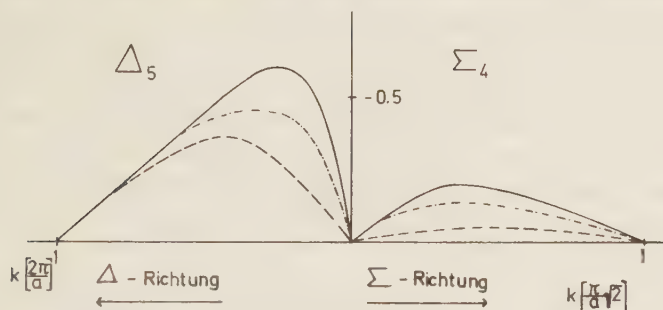


Abb. 16 Gradient der nicht besetzten Leitungsbänder mit Δ_5 - bzw. Σ_4 -Symmetrie. Bezeichnung der Kurven wie in Abb. 14.

3.4.3 $e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}$ - MATRIXELEMENTE

In diesem Abschnitt zeigen wir Ergebnisse für Matrixelemente der Art $\langle n|\mathbf{r}+\mathbf{q}|e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{Q})\cdot\mathbf{r}}|n\rangle$

welche in der Theorie der Elektron-Phonon-Wechselwirkung auftreten. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf den Fall $\vec{Q}=0$ und $\vec{Q}=(0,0,0), (-1,0,-1), (2,2,4)$ (in Einheiten von $\frac{2\pi}{a}$). Außerdem zeigen wir nur solche Matrixelemente, bei welchen einer der beiden Zustände dem Leitungsband entspricht.

Die einfachsten Matrixelemente dieser Art sind die Überlappmatrixelemente ($\vec{Q}=0$), die für alle Funktionen des Bandkomplexes gleich 0 oder 1 sind. Interessant ist es, die Überlappmatrixelemente zwischen der Wellenfunktion des Rumpfbandes - gebildet mit der 1s-Radialfunktion - und den Funktionen des 4-Bandkomplexes, der den Rumpf nicht explizit enthält, zu vergleichen. In Tab.4 sind die entsprechenden Matrixelemente (nur diejenigen zwischen Funktionen gleicher Symmetrie sind von Null verschieden) zusammengestellt. Es fällt auf,

* Da die Bänder mit nicht identischer Symmetrie keine s-Anteile enthalten, ergeben 4- und 5- Bandkomplex hier diesselben Werte

daß das mit 3 bezeichnete nicht besetzte Σ_1 -Band einen wesentlich größeren Überlapp mit dem Rumpf besitzt als das Leitungsband (Man beachte, daß die Matrixelemente stets ≤ 1 sein müssen, da die Funktionen auf 1 normiert sind). Aus Tab.4 ist zu entnehmen, daß die Optimierung der Radialfunktionen die Überlappmatrixelemente durchschnittlich um einen Faktor 10 vermindert. Dies zeigt, daß durch die Optimierung die Rumpforthogonalität weitgehend berücksichtigt wird, obwohl der Rumpf nicht explizit im LCAO-Ansatz enthalten ist.

k	Element (1,2)		Element (1,3)	
	optim.	ni.-opt.	optim.	ni.-opt.
0	0.0131	-0.228	0	0
0.1	0.0192	-0.202	-0.0907	0.485
0.2	0.0263	-0.170	-0.127	0.701
0.3	0.0328	-0.158	-0.117	0.768
0.4	0.0401	-0.161	-0.0792	0.770
0.5	0.0442	-0.168	-0.0301	0.729
0.6	0.0313	-0.171	0.00152	0.649
0.7	0.0126	-0.160	-0.00106	0.534
0.8	-0.000657	-0.125	-0.0112	0.400
0.9	-0.00650	-0.0682	-0.0146	0.279
1.0	-0.000035	-0.000017	-0.0151	0.223

Tab. 4 Überlappmatrixelemente zwischen Rumpf- und höheren Bändern in 4-Band-LCAO-Näherung, k in Σ_1 -Richtung und in Einheiten von $\frac{\pi}{2} \sqrt{2}$. Rumpfband : 1, Leitungsband : 2, nicht besetztes Band : 3 .

In Abb.17 u. 18 sind die $e_{i\vec{Q}\vec{r}}$ -Matrixelemente für $\vec{Q} = (2,2,4)$ und $\vec{Q} = (-1,0,-1)$ dargestellt. Außer den vier LCAO-Approximationen ist auch die 1-OPW-Näherung eingezeichnet, die fast überall schlechtere Ergebnisse liefert als die LCAO-Näherungen (ausgenommen die nicht optimierte 4-Bandnäherung) und insbesondere an den Zonengrenzen vollkommen verkehrt liegen.

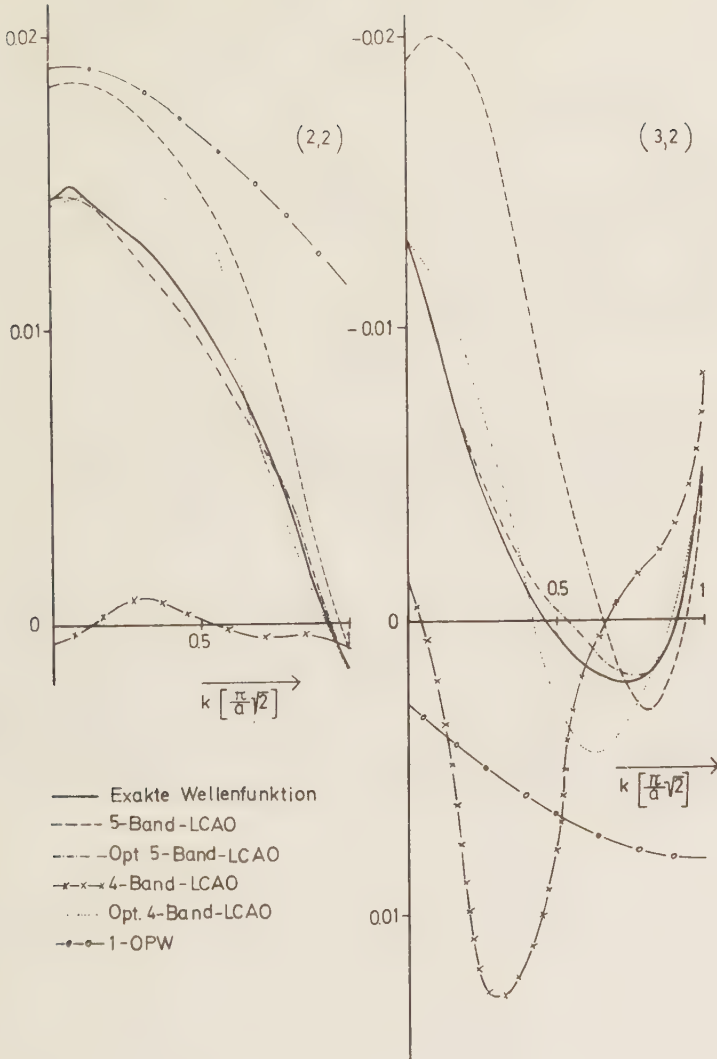


Abb. 17 Matricelemente $\langle n'k | e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} | nk \rangle$ für $\vec{Q} = (2, 2, 4) \frac{2\pi}{a}$ und k in Σ -Richtung.

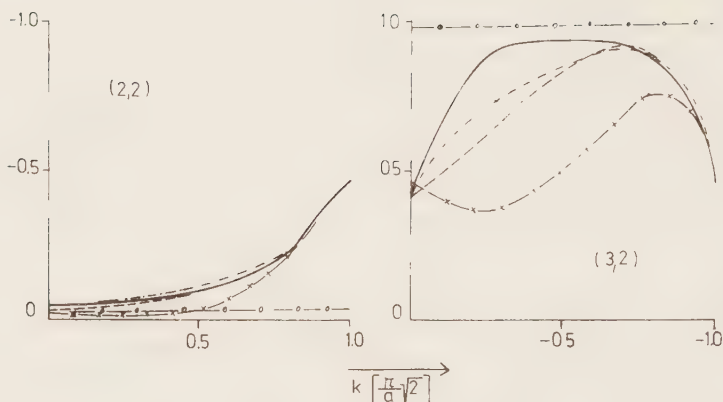


Abb. 18 Matrixelemente $\langle n'k | e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} | nk \rangle$ für $\vec{Q} = (-1, 0, -1) \frac{2\pi}{\alpha}$ und k in Σ -Richtung

Bei den $e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}}$ - Matrixelementen kommt es - vor allem bei großen $\vec{Q}$ -Vektoren - wesentlich darauf an, wie gut die außerhalb der 1.BZ liegenden Fourierkoeffizienten wiedergegeben werden, da der Operator $e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}}$ die "schnellen" Oszillationen der Wellenfunktionen in Kernnähe testet. Es verwundert daher nicht, daß auch bei den in Abb. 17 u.18 gezeigten Matrixelementen der nicht optimierte 4-Bandkomplex sehr schlecht abschneidet.

4. ZUR THEORIE DER DEK

4.1 DEFINITION

Gegeben sei ein Vielteilchensystem. Wir betrachten die longitudinale Antwort des Systems auf eine longitudinale äußere Störung

$$(4.1) \quad V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = \int v(\vec{r} - \vec{r}') \rho_{\text{ext}}(\vec{r}', t) d\tau'$$

Dabei ist $v(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ die Coulombwechselwirkung und $\rho_{\text{ext}}(\vec{r}', t)$ eine fiktive "äußere" Ladungsdichte, welche das Störpotential V_{ext} gemäß (4.1) erzeugt. Beim Einschalten der äußeren Störung tritt im System zusätzlich zu der bereits vorhandenen Ladungsdichte eine induzierte Ladungsdichte $\rho_{\text{ind}}(\vec{r}', t)$ auf, welche gemäß

$$(4.2) \quad V_{\text{ind}}(\vec{r}, t) = \int v(\vec{r} - \vec{r}') \rho_{\text{ind}}(\vec{r}', t) d\tau'$$

einem induzierten Coulompotential $V_{\text{ind}}(\vec{r}, t)$ entspricht und die Störung abschirmt.

Wir interessieren uns hier nur für die Antwort in erster Ordnung der Störung. Bezeichnen wir mit $V(\vec{r}, t)$ gemäß

$$(4.3) \quad V(\vec{r}, t) = V_{\text{ind}}(\vec{r}, t) + V_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$$

die Summe aus induziertem und Störpotential, so definiert der lineare Zusammenhang

$$(4.4) \quad V(\vec{r}, t) = \int \mathcal{E}^{-1}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') V_{\text{ext}}(\vec{r}', t') d\tau' dt'$$

die inverse, mikroskopische, longitudinale DEK $\mathcal{E}^{-1}(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$. Invers bedeutet, daß es eine Größe $\mathcal{E}(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$ gibt, aus welcher $\mathcal{E}^{-1}(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$ durch Inversion bezüglich $(\vec{r}, t, \vec{r}', t')$, d.h. gemäß

$$(4.5) \quad \int \mathcal{E}^{-1}(\vec{r}, \vec{r}'', t - t'') \mathcal{E}(\vec{r}'', \vec{r}', t'' - t') d\tau'' dt'' = \delta(t - t') \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

hervorgeht.

4.2 DIE DEK IN RPA - NÄHERUNG

Das Vielteilchensystem, dessen Abschirmverhalten wir in dieser Arbeit untersuchen, ist gegeben durch die Menge der Elektronen im gitterperiodischen Potential der Ionenrümpfe. Die mikroskopische DEK dieses Systems kann nur näherungsweise angegeben werden. Dabei ist es weitgehend üblich, die RPA-Näherung (Random Phase Approximation) zu verwenden, bei welcher der Einfluß der Elektron-Elektron-Wechselwirkung nur in pauschaler Weise berücksichtigt wird.

Mit Hilfe der zeitabhängigen Hartree-Fock Theorie (siehe z.B. [4,5]) findet man in RPA-Näherung den folgenden Ausdruck*:

$$(4.6) \quad \epsilon(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') - \int v(\vec{r} - \vec{r}'') P(\vec{r}_i'', \vec{r}') d\tau''$$

mit

$$(4.7) \quad P(\vec{r}_i, \vec{r}') = 2 \sum_{\substack{n, k \\ n', k'}} \frac{f_{n, k} - f_{n', k'}}{E_{n, k} - E_{n', k'}} [\phi_{n, k}(\vec{r}) \phi_{n', k'}^*(\vec{r}')] [\phi_{n, k}^*(\vec{r}_i) \phi_{n', k'}(\vec{r}')]]$$

Die $\phi_{n, k}(\vec{r})$ sind die Blochfunktionen, welche die stationären Hartree-Fock Gleichungen lösen, $E_{n, k}$ die entsprechenden Ein-elektronenenergien, n der Bandindex, k der Blochvektor aus der 1.BZ und $f_{n, k} = 0$ oder 1 die Besetzungszahl des Zustands (nk). Der Faktor 2 rührt vom Spin her.

Für die DEK von Lithium (Kap.6) setzen wir in (4.7) die von Bohn [29] berechneten Wellenfunktionen ein.

Zur Transformation der DEK in den Fourierraum definieren wir

$$(4.8) \quad \epsilon(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}, \vec{p}'} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} \epsilon(\vec{p}, \vec{p}') e^{-i\vec{p}' \cdot \vec{r}'}$$

$$(4.9) \quad \epsilon(\vec{p}, \vec{p}') = \frac{1}{V} \iint e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}} \epsilon(\vec{r}, \vec{r}') e^{i\vec{p}' \cdot \vec{r}'} d\tau d\tau'$$

* Da wir bei der Berechnung der Phononfrequenzen in Kap.8 nur die statische DEK verwenden, geben wir nur den Fall $\omega = 0$ an.

$$(4.10) \quad v(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}} v(\vec{p}) e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} \quad \text{mit} \quad v(\vec{p}) = \frac{4\pi e^2}{p^2}$$

Für $P(\vec{r}, \vec{r}')$ mögen die zu (4.8/9) analogen Entwicklungen gelten. Mit Hilfe von (4.7) erhalten wir

$$(4.11) \quad E(\vec{p}, \vec{p}') = \delta_{\vec{p}, \vec{p}'} - \frac{4\pi e^2}{p^2} P(\vec{p}, \vec{p}')$$

mit

$$(4.12) \quad P(\vec{p}, \vec{p}') = \frac{2}{V} \sum_{\substack{n\vec{k} \\ n'\vec{k}'}} \frac{f_{n\vec{k}} - f_{n'\vec{k}'}}{E_{n\vec{k}} - E_{n'\vec{k}'}} \langle n\vec{k} | e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} | n'\vec{k}' \rangle^* \langle n\vec{k} | e^{i\vec{p}' \cdot \vec{r}} | n'\vec{k}' \rangle$$

Von den Matrixelementen in (4.12) sind infolge des Blochcharakters der $\phi_{n\vec{k}}$ nur wenige von Null verschieden. Zerlegen wir $\vec{p}$ und $\vec{p}'$ gemäß

$$(4.13) \quad \vec{p} = \vec{q} + \vec{Q} \quad \vec{p}' = \vec{q}' + \vec{Q}'$$

in die reduzierten Anteile $\vec{q}, \vec{q}'$ aus der 1.BZ und die reziproken Gittervektoren $\vec{Q}$ und $\vec{Q}'$, so finden wir

$$(4.14) \quad \langle n\vec{k} | e^{i(\vec{q} + \vec{Q}) \cdot \vec{r}} | n'\vec{k}' \rangle \neq 0 \quad \text{falls} \quad \vec{k} = \vec{k}' + \vec{q}$$

Sollte dabei $\vec{k}' + \vec{q}$ nicht in der 1.BZ liegen, so ist für $\vec{k}$ der reduzierte Anteil von $\vec{k}' + \vec{q}$ einzusetzen. (Wenn man $\phi_{n\vec{k}}$ als Funktion von $\vec{k}$ periodisch im reziproken Gitter darstellt, ist diese Bedingung automatisch erfüllt). Aus (4.14) entnehmen wir, daß in (4.12) stets $\vec{q} = \vec{q}'$ sein muß: $P(\vec{q} + \vec{Q}, \vec{q}' + \vec{Q}') \sim \delta_{\vec{q}\vec{q}'}$. Wir erhalten daher

$$(4.15) \quad P(\vec{q} + \vec{Q}, \vec{q} + \vec{Q}') = \frac{2}{V} \sum_{\substack{n\vec{k} \\ n'\vec{k}'}} \langle n'\vec{k}' + \vec{q} | e^{i(\vec{q} + \vec{Q}) \cdot \vec{r}} | n\vec{k} \rangle^* \frac{f_{n'\vec{k}' + \vec{q}} - f_{n\vec{k}}}{E_{n'\vec{k}' + \vec{q}} - E_{n\vec{k}}} \cdot \langle n'\vec{k}' + \vec{q} | e^{i(\vec{q} + \vec{Q}') \cdot \vec{r}} | n\vec{k} \rangle$$

Im Fourierraum ist also die Polarisation P eine Matrix $P(\vec{q})$, deren Reihen und Spalten mit reziproken Gittervektoren $\vec{Q}$ und $\vec{Q}'$ numeriert werden. Dasselbe gilt für die DEK (4.11):

$$(4.16) \quad E(q+Q, q+Q') = \delta_{QQ'} - \frac{4\pi e^2}{(q+Q)^2} P(q+Q, q+Q')$$

In der Elektronengasnäherung, bei welcher das Potential der Ionenrümpfe durch das Potential einer gleichmäßig verschmierten positiven Ladungsdichte approximiert wird, sind die Wellenfunktionen und die Einelektronenenergien durch

$$(4.17) \quad \begin{aligned} \phi_{n\kappa}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\kappa + \bar{\kappa}_n) \cdot \vec{r}} \\ E_{n\kappa} &= \frac{\hbar^2 (\kappa + \bar{\kappa}_n)^2}{2m} \triangleq E(\kappa + \bar{\kappa}_n) \end{aligned}$$

gegeben. Die Matrixelemente in (4.15) sind in diesem Fall nur dann von Null verschieden (gleich 1), wenn für die beteiligten Gittervektoren die Beziehung

$$(4.18) \quad \bar{\kappa}_n' = Q + \bar{\kappa}_n \quad \text{bzw.} \quad \bar{\kappa}_n' = Q' + \bar{\kappa}_n$$

erfüllt ist. Dies bedeutet, daß die Nichtdiagonalelemente von Polarisation und DEK verschwinden. Für die Diagonalelemente erhält man die Lindhard-DEK [59]

$$(4.19) \quad \mathcal{E}(q+Q) = 1 + \frac{8\pi e^2}{(q+Q)^2} \sum_{\kappa + \bar{\kappa}_n} \frac{f(\kappa + \bar{\kappa}_n) - f(\kappa + \bar{\kappa}_n + q+Q)}{E(\kappa + \bar{\kappa}_n + q+Q) - E(\kappa + \bar{\kappa}_n)}$$

die sich analytisch auswerten läßt. Man erhält

$$(4.20) \quad \mathcal{E}(\vec{p}) = 1 + \frac{Q_0(\vec{p})}{p^2}$$

mit

$$(4.21) \quad Q_0(\vec{p}) = \frac{4k_F^{(0)}}{\pi a_0} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{4k_F^{(0)2} - p^2}{4k_F^{(0)} p} \ln \left| \frac{p + 2k_F^{(0)}}{p - 2k_F^{(0)}} \right| \right]$$

Hier ist $k_F^{(0)} = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{n}{V_E}}$ der Fermimpuls freier Elektronen und a_0 der Bohrsche Radius.

4.3 MAKROSKOPISCHE DEK UND DER GRENZFALL $q \rightarrow 0$

Eine bekannte Eigenschaft der DEK des Elektronengases besteht darin, daß sie die $1/p^2$ -Singularität eines Coulombpotentials im Grenzfall $p \rightarrow 0$ beseitigt, da sie sich wie folgt verhält:

$$(4.22) \quad \begin{aligned} \epsilon(p) &\sim \frac{1}{p^2} \\ \epsilon^{-1}(p) &\sim p^2 \end{aligned} \quad p \rightarrow 0$$

Wir wollen zeigen, daß die DEK-Matrix (4.16) des inhomogenen Elektronensystems bei einem Metall ein ähnliches Verhalten für kleine Werte von $\vec{q}$ besitzt. Dazu ist es zweckmäßig, die DEK (4.16) in Q und Q' zu symmetrisieren, indem man eine neue, hermitesche Matrix $\underline{K}(q)$ gemäß

$$(4.23) \quad K(q+Q, q+Q') = \delta_{QQ'} - 4\pi e^2 \frac{P(q+Q, q+Q')}{|q+Q| |q+Q'|}$$

definiert. Die ursprüngliche DEK ist dann gegeben durch

$$(4.24) \quad \begin{aligned} \epsilon(q+Q, q+Q') &= \frac{|q+Q'|}{|q+Q|} K(q+Q, q+Q') \\ \epsilon^{-1}(q+Q, q+Q') &= \frac{|q+Q|}{|q+Q'|} K^{-1}(q+Q, q+Q') \end{aligned}$$

Das Verhalten der Matrix $\underline{K}(q)$ für $\vec{q} \rightarrow 0$ ergibt sich aus (4.23), wenn man berücksichtigt, daß in einem Metall die Energiedifferenzen $E_{n'k+q} - E_{nk}$ im Fall von Intrabandübergängen ($n'=n$) auf der gesamten Fermifläche im Grenzfall $q \rightarrow 0$ verschwinden. Als Folge davon besitzt die Matrix $P(q+Q, q+Q')$ für alle Q und Q' einen endlichen, von Null verschiedenen Grenzwert. Es ist daher

$$(4.25) \quad \begin{aligned} K(q, q) &\sim \frac{1}{q^2} & \text{d.h.} \quad \epsilon(q, q) &\sim \frac{1}{q^2} \\ K(q, q+Q') &\sim \frac{1}{q} & \text{d.h.} \quad \epsilon(q, q+Q') &\sim \frac{1}{q^2} \\ K(q+Q, q+Q') &\sim q^0 & \text{d.h.} \quad \epsilon(q+Q, q) &\sim q^0 \end{aligned}$$

Nach Pick et al. [65] kann man das entsprechende Verhalten der inversen DEK durch partielle Inversion in einfacher Weise

herauspräparieren. Für $\bar{K}^{-1}(\eta, \eta)$ findet man

$$(4.26) \quad \bar{K}^{-1}(\eta, \eta) = \frac{1}{K(\eta, \eta) - \sum_{\substack{Q, Q' \\ \neq 0}} \left[\frac{4\pi e^2}{q|\eta+Q|} P(\eta, \eta+Q) \right] \bar{C}^{-1}(\eta+Q, \eta+Q') \left[\frac{4\pi e^2}{q|\eta+Q'|} P(\eta+Q', \eta) \right]}$$

Die Matrix $\underline{C}(\eta)$ ergibt sich aus $\underline{K}(\eta)$ durch Streichen der ersten Zeile und Spalte (wo $Q=0$ oder $Q'=0$).

Es ist üblich [1], eine makroskopische DEK gemäß

$$(4.27) \quad \epsilon_M(\eta) := \frac{1}{\bar{K}^{-1}(\eta, \eta)} = K(\eta, \eta) - \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\substack{Q, Q' \\ \neq 0}} P(\eta, \eta+Q) \left[\frac{4\pi e^2}{|\eta+Q| |\eta+Q'|} \bar{C}^{-1}(\eta+Q, \eta+Q') \right] P(\eta+Q', \eta)$$

zu definieren, welche das Abschirmverhalten der Elektronen in der makroskopischen Physik beschreibt. Man beachte, daß $\epsilon_M(\eta)$ nicht mit $\epsilon(\eta, \eta) \triangleq K(\eta, \eta)$ übereinstimmt. Vielmehr treten lokale Feldkorrekturen auf, die durch die Doppelsumme über Q und Q' in (4.27) gegeben sind. Aus (4.27) entnehmen wir ferner, daß diese lokalen Feldkorrekturen diesselbe $1/q^2$ -Singularität wie $\epsilon(\eta, \eta)$ aufweisen. Die makroskopische DEK zeigt daher für $q \rightarrow 0$ dasselbe Abschirmverhalten wie die DEK des freien Elektronengases.

Betrachten wir nun die anderen Elemente der Matrix $\bar{K}^{-1}(\eta)$. Nach Pick et al. [65] ergibt sich

$$(4.28) \quad \bar{K}^{-1}(\eta+Q, \eta) = \frac{1}{\epsilon_M(\eta)} \frac{A(\eta, Q)^*}{q}$$

$$(4.29) \quad \bar{K}^{-1}(\eta, \eta+Q') = \frac{1}{\epsilon_M(\eta)} \frac{A(\eta, Q')}{q}$$

Außerdem

$$(4.30) \quad \bar{K}^{-1}(\eta+Q, \eta+Q') = \bar{C}^{-1}(\eta+Q, \eta+Q') + \frac{A(\eta, Q)^* A(\eta, Q')}{\epsilon_M(\eta) \cdot q^2}$$

mit $A(\eta, Q) = q \sum_{Q'} K(\eta, \eta+Q') \bar{C}^{-1}(\eta+Q', \eta+Q)$

Für $q \rightarrow 0$ erhält man damit das folgende Verhalten der einzelnen Komponenten von $\bar{K}^{-1}(\eta)$:

$$(4.31) \quad \bar{K}^{-1}(\eta, \eta+Q') \sim q \qquad \bar{K}^{-1}(\eta+Q, \eta) \sim q$$

und

$$\bar{K}^{-1}(\eta+Q, \eta+Q') \sim q^0$$

Für die unsymmetrische DEK bedeutet dies:

$$(4.32) \quad \begin{aligned} \tilde{\epsilon}^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{Q}') &\sim q^0 & \tilde{\epsilon}^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{Q}, \mathbf{q}) &\sim q^2 \\ \tilde{\epsilon}^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{Q}, \mathbf{q} + \mathbf{Q}') &\sim q^0 \end{aligned}$$

In Kap.8 werden wir die partielle Inversion der DEK dazu benutzen, die von $\tilde{\epsilon}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{Q})$ und $\tilde{\epsilon}(\mathbf{q} + \mathbf{Q}, \mathbf{q})$ herrührenden lokalen Feldkorrekturen in der dynamischen DEK des Phononsystems explizit herauszupräparieren.

4.4 ZUR INVERSION DER DEK

Die Inversion der RPA-DEK (4.16) ist nur im Grenzfall festgebundener Elektronen, also bei Nichtmetallen, einigermaßen exakt möglich, wo die Tight-Bindung Näherung eine gute Approximation darstellt. Man kann dann nämlich die Blochfunktionen nach den Atomfunktionen entwickeln (siehe Kap.2) und wird auf die Inversion einer Matrix geführt, welche durch den Doppelindex (μ, g) indiziert ist (siehe z.B. [6,7,14,81,82]). Der Index μ läuft dabei über alle Atomfunktionen, die zur Darstellung der Blochfunktionen benötigt werden, und g läuft im Prinzip über alle Vektoren des Ortsgitters. Wieviele Gittervektoren g man dabei mitnehmen muß, hängt davon ab, wie stark die Atomfunktionen gegenseitig überlappen. Nur bei nicht- oder nur wenig überlappenden Atomfunktionen wird daher die zu invertierende Matrix so klein sein, daß sie von einer elektronischen Rechenanlage bewältigt werden kann. Wenn man beachtet, daß Lafon und Lin bei ihrer Bandstrukturechnung von Lithium [46] Überlappintegrals bis zu 30 kubischen Nachbarn mitnehmen mußten, um Konvergenz zu erzielen, dann ist es sofort klar, daß diese Methode bei einfachen Metallen nicht anwendbar ist. Nun könnte man daran denken, bei Metallen die Atomfunktionen durch gut lokalisierte, verallgemeinerte Wannierfunktionen gemäß dem in Kap.2 beschriebenen Formalismus zu ersetzen [14]. Dazu ist aber eine genaue Kenntnis der Wannierfunktionen not-

wendig, was bis heute nicht der Fall ist. Anders ist die Lage bei den relativ stark lokalisierten d-Elektronen der Übergangsmetalle. Hanke [13] hat gezeigt, wie man hier den Anteil der d-Elektronen in der DEK so abspalten kann, daß eine Wannierinversion in Bezug auf die d-Elektronen möglich ist. Die s- und p-Elektronen werden dabei im Rahmen der Pseudopotentialmethode durch ebene Wellen beschrieben.

In Kap. 4.2 hatten wir gesehen, daß die DEK in Fourierraum diagonal wird, wenn man für die Wellenfunktionen ebene Wellen einsetzt. Es ist daher zu erwarten, daß die Nichtdiagonalelemente der DEK umso kleiner sind, je kleiner der Anteil der höheren Fourierkoeffizienten in der Entwicklung der Blochfunktionen nach ebenen Wellen ist. Bei einem einfachen Metall hat man folgende Situation: einerseits können die Wellenfunktionen der Leitungsbänder in einem großen Bereich der Wigner-Seitz Zelle durch wenige ebene Wellen beschrieben werden. Andererseits findet man in der Kernnähe stärkere Oszillationen, die vor allem von der Orthogonalität der Wellenfunktionen auf den Rumpffunktionen herrühren. Wir können daher die Wellenfunktionen im Fourierraum folgendermaßen beschreiben:

- a) Für gegebenen Blochvektor k gibt es einige wenige Fourierkoeffizienten $\gamma_n(k+\bar{R})$ von der Größenordnung 1. In Kap. 3, bei der Optimierung der Radialfunktionen, hatten wir sie die "führenden" Fourierkoeffizienten genannt, da sie beim LCAO-Formalismus die Größe der Überlappmatrixelemente bestimmen. In einer gegebenen Wellenfunktion ϕ_{nk} wird es dabei umso mehr "führende" Fourierkoeffizienten geben, je näher der Blochvektor k an einer Zonengrenze liegt. Die Existenz dieser führenden Fourierkoeffizienten läßt es vernünftig erscheinen, die Wellenfunktionen im ausgedehnten Zonenschema anstatt mit Hilfe des Bandindex n abzuzählen. Schreiben wir also statt $\phi_{nk}(\vec{r})$ im ausgedehnten Zonenschema $\phi_{k+\bar{R}}(\vec{r})$, so werden die Fourierkoeffizienten
- $$\gamma_{k+\bar{R}}(k+\bar{Q})$$
- in der Umgebung des Gittervektors k lokalisiert sein.

- b) Die Oszillationen der Wellenfunktionen in Kernnähe machen sich im Fourierraum durch einen langsam abfallenden Schwanz höherer Fourierkoeffizienten bemerkbar. Es läßt sich zeigen, daß dieser Schwanz mindestens mit $\frac{1}{p^4}$ abfällt, wenn man die Wellenfunktionen mit einem Verfahren berechnet, das eine überall in der Wigner-Seitz Zelle stetig differenzierbare Funktion liefert [66]. Absolut genommen sind aber diese höheren Fourierkoeffizienten um ein bis zwei Größenordnungen kleiner als die führenden Fourierkoeffizienten (Größenordnung 1). Sie stellen damit eine Art von Untergrund im Fourierspektrum der Wellenfunktion dar.

Die vorangehenden Angaben konnten durch unsere numerischen Untersuchungen bei Lithium nur für die vier zur Verfügung stehenden Leitungsbänder verifiziert werden. Wir vermuten aber, daß auch die höheren Bänder ähnliche Eigenschaften besitzen.

Bei Beachtung der unter a) und b) dargelegten Eigenschaften der Blochwellenfunktionen können wir über die Größenordnung der einzelnen Elemente der Polarisationsmatrix (4.15) die folgenden Aussagen machen:

- 1) Die Diagonalelemente $P(q+Q, q+Q)$ werden vor allem bestimmt durch Streuung in die Bänder $\Phi_{k+\bar{R}_n}$ mit $\bar{R}_n \approx Q$ mit Matrixelementen der Größenordnung 1. Wenn wir annehmen, daß für hohe Bänder (große Gittervektoren $\bar{R}_n$) die Energien $E_{n\bar{k}}$ in etwa diesselbe Größenordnung besitzen wie die Werte

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k + \bar{R}_n)^2$$

von freien Elektronen, so wird $P(q+Q, q+Q)$ für große Werte von Q im wesentlichen mit der Lindhard DEK von freien Elektronen übereinstimmen.

- 2) Es werden Nichtdiagonalelemente in der Umgebung der Diagonale auftreten, welche diesselbe Größenordnung besitzen wie die Diagonalelemente. Dies folgt aus der Existenz von mehr als einem führenden Fourierkoeffizienten im Fourierspektrum der Wellenfunktionen.

- 3) Der aus 1) und 2) folgenden "Konzentration" der Matrixkomponenten in der Umgebung der Diagonalen wird ein Untergrund überlagert sein, der von dem entsprechenden Untergrund im Fourierspektrum der Blochfunktionen herrührt. Dieser Untergrund liefert Diagonal- und Nichtdiagonalelemente von der gleichen Größenordnung, die aber - absolut genommen - wesentlich kleiner sind als die aus 1) und 2) resultierenden Beiträge und mit wachsenden Abstand von der Diagonale mindestens mit $\frac{1}{p^4}$ abfallen.

Die vorangehenden Überlegungen lassen es gerechtfertigt erscheinen, in einem einfachen Metall die volle DEK-Matrix nur für endlich viele Vektoren Q, Q' zu berechnen, diese Matrix direkt zu invertieren und die höheren Matrixkomponenten nur in diagonalen Näherung, z.B. durch die Lindhard DEK des Elektrogases zu approximieren. In unseren numerischen Untersuchungen von Lithium sind wir daher diesen Weg gegangen.

5. ENTWICKLUNG DER DEK NACH SYMMETRISIERTEN EBENEN WELLEN

5.1 SYMMETRIE DER DEK

In Anwendungen benötigt man die DEK oft nur in hochsymmetrischen q -Punkten. So kommt die Matrix $\underline{\underline{\epsilon}}(\mathbf{q})$ z.B. in der Formel zur Berechnung der Phononfrequenzen $\omega(\mathbf{q})$ vor, welche nur auf hochsymmetrischen q -Richtungen experimentell bekannt sind. Wir können daher die Dimension der zu invertierenden Matrix wesentlich erniedrigen, wenn wir die DEK $\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ nach symmetrisierten ebenen Wellen entwickeln und dabei Gebrauch von der Gruppentheorie machen [53]. So läßt sich für q in Richtung $\Delta (\sim (0,0,1))$ die Dimension der Matrix durchschnittlich um einen Faktor 4-6 verkleinern. Wir stellen daher in diesem Kapitel die wichtigsten Formeln zusammen, die es gestatten, die Transformation von der nichtsymmetrisierten DEK-Matrix zu der symmetrisierten Matrix zu vollziehen.

Da bei der Transformation der Vektor q stets derselbe bleibt, ist es zweckmäßig, auch im Ortsraum eine q -abhängige DEK zu definieren. Dazu zerlegen wir die Summation in (4.23) auf die folgende Weise:

$$(5.1) \quad \epsilon(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\mathbf{q}} \epsilon_{\mathbf{q}}(\vec{r}, \vec{r}')$$

mit

$$(5.2) \quad \epsilon_{\mathbf{q}}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \frac{e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{Q}) \cdot \vec{r}}}{\sqrt{V}} \epsilon(\mathbf{q}+\mathbf{Q}, \mathbf{q}+\mathbf{Q}') \frac{e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{Q}') \cdot \vec{r}'}}{\sqrt{V'}}$$

Es gilt dann

$$(5.3) \quad \epsilon_{\mathbf{q}}(\vec{r} + \vec{g}, \vec{r}') = e^{i\mathbf{q} \cdot \vec{g}} \epsilon_{\mathbf{q}}(\vec{r}, \vec{r}') \quad ; \quad \epsilon_{\mathbf{q}}(\vec{r}, \vec{r}' + \vec{g}') = e^{-i\mathbf{q} \cdot \vec{g}'} \epsilon_{\mathbf{q}}(\vec{r}, \vec{r}')$$

und die Umkehrung von (5.1) lautet:

$$(5.4) \quad \epsilon_{\mathbf{q}}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{N} \sum_{\vec{g}} e^{i\mathbf{q} \cdot \vec{g}} \epsilon(\vec{r} - \vec{g}, \vec{r}')$$

Wir können die Matrix $\underline{\underline{E}}(\mathfrak{q})$ als die Matrixdarstellung eines linearen Operators $\mathcal{E}_{\mathfrak{q}}$ auffassen:

$$(5.5) \quad \mathcal{E}_{\mathfrak{q}}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | \mathcal{E}_{\mathfrak{q}} | \vec{r}' \rangle$$

$$(5.6) \quad \mathcal{E}(\mathfrak{q} + \mathcal{Q}, \mathfrak{q} + \mathcal{Q}') = \langle \mathcal{Q} | \mathcal{E}_{\mathfrak{q}} | \mathcal{Q}' \rangle$$

Der Zustand $|\mathcal{Q}\rangle$ entspricht dabei der ebenen Welle

$$(5.7) \quad \langle \vec{r} | \mathcal{Q} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathfrak{q} + \mathcal{Q}) \cdot \vec{r}}$$

Wegen (5.3) besteht nun das Problem der Inversion darin, den zu $\mathcal{E}_{\mathfrak{q}}$ inversen Operator im Raum der Blochfunktionen zum Wellenvektor $\mathfrak{q}$ zu finden.

Die Translationssymmetrie ist nicht die einzige Symmetrie der DEK $\mathcal{E}_{\mathfrak{q}}$. Man kann vielmehr davon ausgehen, daß die DEK die volle Symmetrie der Raumgruppe des betrachteten Kristalls besitzt. Der Einfachheit halber betrachten wir hier nur eine symmorphhe Raumgruppe, sodaß wir die Drehoperationen unabhängig von den Translationen behandeln können.

Sei nun $\underline{R}$ eine orthogonale Transformation aus der Punktgruppe G_0 des Kristalls. Man überlegt sich leicht, daß dann die DEK das folgende Symmetrieverhalten zeigt:

$$(5.8) \quad \mathcal{E}_{\underline{R}\mathfrak{q}}(\underline{R} \cdot \vec{r}, \underline{R} \cdot \vec{r}') = \mathcal{E}_{\mathfrak{q}}(\vec{r}, \vec{r}')$$

$$(5.9) \quad \mathcal{E}(\underline{R}(\mathfrak{q} + \mathcal{Q}), \underline{R}(\mathfrak{q} + \mathcal{Q}')) = \mathcal{E}(\mathfrak{q} + \mathcal{Q}, \mathfrak{q} + \mathcal{Q}')$$

Wenn $\underline{R}$ aus der Punktgruppe der kleinen Gruppe von $\mathfrak{q}$ ist, d.h.

$$(5.10) \quad \underline{R} \cdot \mathfrak{q} = \mathfrak{q}$$

(Wir betrachten nur solche $\mathfrak{q}$ -Punkte, bei welchen keine Translationen im reziproken Gitter hinzukommen), so werden viele Komponenten der DEK - Matrix $\underline{\underline{E}}(\mathfrak{q})$ wegen (5.9) voneinander abhängig. Die Transformation auf symmetrisierte ebene Wellen besteht nun darin, diese voneinander abhängigen Komponenten in einer einzigen zusammenzufassen.

5.2 SYMMETRISIERTE EBENE WELLEN

Wir teilen die Menge aller reziproken Gittervektoren in q -Schalen ein. Die verschiedenen q -Schalen werden mit S_n , $n=0,1,\dots$ bezeichnet und ihre Elemente mit $i=1,\dots, Z_n$ durchnummeriert. Z_n sei dabei die Dimension der Schale S_n . Also:

$$(5.11) \quad S_n := \{ Q_{in}, i=1,\dots,Z_n \}$$

Welche Elemente enthält nun die Schale S_n ? Sei $G_q \subset G_0$ die Menge der Operationen $\underline{R} \in G_0$, welche q invariant lassen. G_q bildet eine Untergruppe von G_0 . Die q -Schalen sind so definiert, daß alle Gittervektoren $Q_{in} \in S_n$ durch Anwendung von irgendwelchen Operationen $\underline{R} \in G_q$ auf einen Repräsentanten $Q_n \in S_n$ hervorgehen. Wir wählen nun Operationen $\underline{R}_{in} \in G_q$ so, daß

$$(5.12) \quad Q_{in} = \underline{R}_{in} \cdot Q_n$$

Sei $G_{q,n} \subset G_q$ die Untergruppe von G_q derjenigen Operationen, welche ihrerseits den Repräsentanten Q_n invariant lassen ("kleine Gruppe von Q_n "). Wir zerlegen G_q in Linksnebenklassen bezüglich $G_{q,n}$ und wählen die $\underline{R}_{in}$ aus Gl. (5.12) als Repräsentanten dieser Nebenklassen. Dann läßt sich jedes Element $\underline{R} \in G_q$ schreiben in der Form:

$$(5.13) \quad \underline{R} = \underline{R}_{in} \underline{R}_{sn}$$

mit $\underline{R}_{sn} \in G_{q,n}$, d.h. $\underline{R}_{sn} \cdot Q_n = Q_n$

Wenn wir mit g und g_n resp. die Ordnungen von G_q und $G_{q,n}$ bezeichnen, so gilt

$$(5.14) \quad g = Z_n \cdot g_n$$

Wir wollen die Menge der in der Schale S_n enthaltenen Gittervektoren auch den q -Stern des Gittervektors Q_n nennen. Z_n ist also die Dimension dieses q -Sterns. Für eine gegebene Schale S_n

definieren wir die in V normierten ebenen Wellen

$$(5.15) \quad \langle \vec{r} | Q_{in} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\alpha + Q_{in}) \cdot \vec{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\alpha + R_{in} Q_n) \cdot \vec{r}}$$

Die symmetrisierten ebenen Wellen (SEW) zur α -Zeile der irreduziblen Darstellung $D^{(\alpha)}$ von G_q sind definiert durch [53]

$$(5.16) \quad \begin{aligned} \langle \vec{r} | n, \alpha \mu \rangle &:= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{R \in G_q} D_{\alpha \mu}^{(\alpha)}(R)^* O_R e^{i(\alpha + Q_n) \cdot \vec{r}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{R \in G_q} D_{\alpha \mu}^{(\alpha)}(R)^* e^{i(\alpha + R \cdot Q_n) \cdot \vec{r}} \\ &= \sum_{i=1}^{2n} \left\{ \sum_{S=1}^{g_n} D_{\alpha \mu}^{(\alpha)}(R_{in} \cdot R_{Sn})^* \right\} \langle \vec{r} | Q_{in} \rangle \end{aligned}$$

Also gilt die Transformationsgleichung:

$$(5.17) \quad |n, \alpha \mu \rangle = \sum_{i=1}^{2n} |Q_{in} \rangle \langle Q_{in} | n, \alpha \mu \rangle$$

mit

$$(5.18) \quad \langle Q_{in} | n, \alpha \mu \rangle := \sum_{S=1}^{g_n} D_{\alpha \mu}^{(\alpha)}(R_{in} \cdot R_{Sn})^*$$

Das Transformationsverhalten der SEW lautet:

$$(5.19) \quad O_R |n, \alpha \mu \rangle = \sum_{\alpha'} D_{\alpha' \mu}^{(\alpha)}(R) |n, \alpha' \mu \rangle; R \in G_q$$

Gemäß (5.16) kann man

$$(5.20) \quad g = \sum_{\mu} n_{\mu}^2 \quad n_{\mu} = \text{Dimension von } D^{(\alpha)}$$

verschiedene SEW zu jeder q -Schale S_n definieren. Diese sind aber nur dann alle voneinander linear unabhängig, wenn der Repräsentant Q_n in allgemeiner Lage ist und sein q -Stern daher g Elemente enthält. Die g Funktionen $\langle \vec{r} | n, \alpha \mu \rangle$ sind dann durch die nichtsinguläre Transformation (5.18) mit den g ebenen Wellen $\langle \vec{r} | Q_{in} \rangle$ verknüpft, wobei α alle irreduziblen Darstellungen von G_q durchläuft mit $\mu = 1, \dots, n_{\mu}$. Sehr oft ist aber Q_n nicht in allgemeiner, sondern in symmetrischer Lage (die Gruppe $G_{q,n}$ von Q_n enthält dann min-

destens 2 Elemente), sodaß der Stern von Q_n weniger als g Elemente enthält. Es werden dann nicht alle Darstellungen $D^{(\sigma)}$ im Stern vorkommen, d.h. die durch (5.16) definierten SEW werden bei einzelnen irreduziblen Darstellungen für alled und μ identisch verschwinden. Außerdem kann es vorkommen, daß eine Darstellung zwar vorkommt, aber nicht für alle μ , sondern nur für einzelne aus der Menge $\mu=1, \dots, n_g$ (der Index α läuft in jedem Fall von 1 bis n_g). So kann z.B. bei einer zweidimensionalen Darstellung $\langle r | \delta \alpha \beta \rangle$ identisch verschwinden oder linear abhängig sein von $\langle r | \delta \alpha 1 \rangle$. Von den g Funktionen $\langle r | n, \delta \alpha \mu \rangle$ werden daher insgesamt nur Z_n linear unabhängig sein. Die Transformation (5.18) ist daher nur dann nichtsingulär, wenn man nur über die Z_n "vorkommenden" Indizes summiert. Sie ist allerdings nicht unitär, da die SEW nicht auf 1 normiert und für verschiedene μ eventuell nicht orthogonal sind. Es gilt nämlich

$$(5.21) \quad \langle n, \delta \alpha \mu | n', \delta' \alpha' \mu' \rangle = \sum_i \langle Q_{in} | n, \delta \alpha \mu \rangle^* \langle Q_{in'} | n', \delta' \alpha' \mu' \rangle \\ = \delta_{nn'} \delta_{\delta \delta'} \delta_{\alpha \alpha'} \Delta_{\mu \mu'}^{[\delta n]}$$

mit

$$(5.22) \quad \Delta_{\mu \mu'}^{[\delta n]} = \frac{g}{n_g} \sum_s D_{\mu \mu'}^{(\sigma)}(R_{sn})^* = \frac{g}{n_g} \sum_{R \in G_n} D_{\mu \mu'}^{(\sigma)}(R)^* \langle Q_n | R \cdot Q_n \rangle$$

Die zu (5.17) inverse Transformation wollen wir mit $(n, \delta \alpha \mu | in)$ bezeichnen:

$$(5.23) \quad |Q_{in}\rangle = \sum_{\delta \alpha \mu} |n, \delta \alpha \mu\rangle (n, \delta \alpha \mu | in)$$

Man beachte, daß im Gegensatz zu (5.18) diese Transformation nicht durch Projektion von $|Q_{in}\rangle$ auf $|n, \delta \alpha \mu\rangle$ hervorgeht (deshalb runde Klammern).

Wir geben nun die wichtigsten Eigenschaften der Transformationen (5.18) und (5.23) an:

$$(5.24) \quad \sum_{\delta\alpha\mu} \langle Q_{in} | n, \delta\alpha\mu \rangle \langle n, \delta\alpha\mu | jn \rangle = \delta_{ij}$$

$$(5.25) \quad \sum_i (n, \delta\alpha\mu | in) \langle Q_{in} | n, \delta'\alpha'\mu' \rangle = \delta_{\delta\delta'} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\mu\mu'}$$

$$(5.26) \quad \sum_i \langle Q_{in} | n, \delta\alpha\beta \rangle^* \langle Q_{in} | n, \delta'\alpha'\beta' \rangle = \delta_{\delta\delta'} \delta_{\alpha\alpha'} \Delta_{\beta\beta'}^{[in]}$$

$$(5.27) \quad \sum_i (n, \delta\alpha\mu | in) (n, \delta'\alpha'\mu' | in)^* = \delta_{\delta\delta'} \delta_{\alpha\alpha'} \Delta_{\mu\mu'}^{-1[en]}$$

$$(5.28) \quad \sum_{\delta\alpha\mu, \mu'} (n, \delta\alpha\mu | in)^* \Delta_{\mu\mu'}^{[en]} (n, \delta\alpha\mu' | jn) = \delta_{ij}$$

$$(5.29) \quad (n, \delta\alpha\mu | in) = \sum_{\mu'} \Delta_{\mu\mu'}^{-1[en]} \langle in | n, \delta\alpha\mu' \rangle$$

Man beachte, daß in allen Relationen außer in (5.26) der Index $\delta\alpha\mu$ stets nur über die im Stern von Q_n vorkommenden Kombinationen läuft. Dies ist insbesondere bei der Berechnung von $\Delta_{\mu\mu'}^{-1[en]}$ wichtig. Die Gleichung (5.26) hingegen ist auch für beliebige $\beta=1, \dots, n_r$ gültig.

5.3 TRANSFORMATION DER DEK

Wir führen nun in der DEK (5.6) für jeden q-Stern S_n die durch (5.16) definierte Transformation auf symmetrisierte ebene Wellen durch. Wegen (5.23) gilt

$$\begin{aligned} & \mathcal{E}(q|Q_{in}, q|Q_{jm}) \triangleq \langle Q_{in} | \mathcal{E}_q | Q_{jm} \rangle \\ (5.30) \quad & = \sum_{\substack{\delta\alpha\mu \\ \delta\alpha'\mu'}} (n, \delta\alpha\mu | in)^* \langle n, \delta\alpha\mu | \mathcal{E}_n | m, \delta\alpha'\mu' \rangle (m, \delta\alpha'\mu' | jm) \end{aligned}$$

Infolge der Symmetrie von $\underline{\mathcal{E}}(q)$ reduziert sich die Zahl der Matrixelemente in (5.30) erheblich. Man erhält

$$(5.31) \quad \langle n, \delta\alpha\mu | \mathcal{E}_n | m, \delta\alpha'\mu' \rangle = \delta_{\delta\delta'} \delta_{\alpha\alpha'} \mathcal{E}_{n\mu, m\mu'}^{(\delta)}(q)$$

mit

$$(5.32) \quad \mathcal{E}_{n\mu, m\mu'}^{(\delta)}(q) = \frac{1}{n_\delta} \sum_{\alpha} \langle n, \delta\alpha\mu | \mathcal{E}_q | m, \delta\alpha\mu' \rangle$$

$$(5.33) \quad = \frac{1}{n_\delta} \sum_{\underline{R}, \underline{R}' \in G_q} D_{\alpha\mu}^{(\delta)}(\underline{R}) \mathcal{E}(q | \underline{R} \cdot Q_n, q | \underline{R}' \cdot Q_m) D_{\alpha'\mu'}^{(\delta)}(\underline{R}')^*$$

$$(5.34) \quad = \frac{1}{n_\delta} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha', \delta} \langle Q_{in} | n \delta\alpha\mu \rangle^* \mathcal{E}(q | Q_{in}, q | Q_{jm}) \langle Q_{jm} | m, \delta\alpha'\mu' \rangle$$

$$(5.35) \quad = \frac{g}{n_\delta} \sum_{\underline{R} \in G_q} D_{\mu\mu'}^{(\delta)}(\underline{R})^* \mathcal{E}(q | Q_n, q | \underline{R} \cdot Q_m)$$

Also reduziert sich (5.30) auf

$$(5.36) \quad \mathcal{E}(q | Q_{in}, q | Q_{jm}) = \sum_{\delta} \sum_{\mu\mu'} (n, \delta\alpha\mu | in)^* \mathcal{E}_{n\mu, m\mu'}^{(\delta)}(q) (m, \delta\alpha'\mu' | jm)$$

In Kap.6 werden wir sehen, daß bei der Berechnung der Phononfrequenzen nur die Inverse der Matrix $\mathcal{E}_{n\mu, m\mu'}^{(\delta)}(q)$ benötigt wird, wobei die irreduzible Darstellung δ die Polarisierung des Phonons bestimmt.

Man hätte die Entwicklung nach SEW auch direkt im Ortsraum ansetzen können. Man überzeugt sich sofort, daß dort die entsprechende Entwicklung lautet:

$$(5.37) \quad \varepsilon_q(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\substack{n, \mu \\ m, \mu'}} \sum_{\delta \alpha} \left[\sum_{\nu} \Delta_{\nu}^{-1} \langle \vec{r} | n, \delta \alpha \nu \rangle \right] \varepsilon_{n\mu, m\mu'}^{(\delta)}(q) \times \left[\sum_{\nu} \Delta_{\nu}^{-1} \langle \vec{r}' | m, \delta \alpha \nu \rangle \right]^*$$

Mit Hilfe der Beziehung (5.25) läßt sich verifizieren, daß die inverse Matrix $\varepsilon^{-1}(q+Q, q+Q')$ die folgende Entwicklung besitzt:

$$(5.38) \quad \varepsilon^{-1}(q+Q, q+Q') = \sum_{\delta \alpha} \sum_{\mu, \mu'} \langle Q_{in} | n, \delta \alpha \mu \rangle \varepsilon_{n\mu, m\mu'}^{(\delta)}(q) \langle Q_{im} | m, \delta \alpha \mu \rangle^*$$

Im Ortsraum gilt entsprechend:

$$(5.39) \quad \varepsilon_q(r, r')^{-1} = \sum_{\delta \alpha} \sum_{\substack{\mu, \mu' \\ n, m}} \langle \vec{r} | n, \delta \alpha \mu \rangle \varepsilon_{n\mu, m\mu'}^{(\delta)}(q) \langle \vec{r}' | m, \delta \alpha \mu' \rangle^*$$

Dabei ist $\varepsilon_{n\mu, m\mu'}^{(\delta)}(q)$ die für festes δ bzgl. der Indizes $(n\mu, m\mu')$ invertierte Matrix $\varepsilon_{n\mu, m\mu'}^{(\delta)}(q)$.

5.4 DIE RPA - DEK IN SYMMETRISIRTER FORM

Wir benutzen die in Q und Q' symmetrische DEK (4.23) in der Form

$$(5.40) \quad K(q+Q, q+Q') = \delta_{Q, Q'} + \Pi(q+Q, q+Q')$$

mit

$$(5.41) \quad \Pi(q+Q, q+Q') = \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\substack{k, k' \\ l, l'}} \langle e'k+q | \frac{e^{i(q+Q) \cdot r}}{|q+Q|} | ek \rangle^* \lambda_{el}(k, q) \langle e'k+q | \frac{e^{i(q+Q') \cdot r}}{|q+Q'|} | ek' \rangle$$

und

$$(5.42) \quad \lambda_{el}(k, q) = - \frac{e^2}{r^2} \frac{f_{e'k+q} - f_{ek}}{E_{e'k+q} - E_{ek}}$$

Um Verwechslungen mit den Schalennummern n, m zu vermeiden, werden nun die Bänder mit l, l' abgezählt.

Symmetrisierte Einheitsmatrix :

Bezeichnen wir mit $1_{n\mu, m\mu'}^{(s)}$ die gemäß (5.35) definierte, symmetrisierte Einheitsmatrix, so erhalten wir wegen (5.22)

$$(5.43) \quad 1_{n\mu, m\mu'}^{(s)} = \frac{g}{n_s} \sum_{\underline{R}} D_{\mu\mu'}^{(s)}(\underline{R})^* \langle Q_n | \underline{R} Q_n \rangle = \Delta_{\mu\mu'}^{[s n]} \delta_{nm}$$

In analoger Weise gilt für eine beliebige Diagonalmatrix mit den Diagonalelementen $\alpha(\eta+Q)$:

$$(5.44) \quad \alpha_{n\mu, m\mu'}^{(s)} = \alpha(\eta+Q_n) \Delta_{\mu\mu'}^{[s n]} \delta_{nm}$$

Symmetrisierte Polarisation :

Nach (5.41) und (5.33) gilt:

$$(5.45) \quad \Pi_{n\mu, m\mu'}^{(s)}(\eta) = \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\underline{R}, \underline{e}, \underline{e}', \underline{a}} \left\{ \sum_{\underline{R}} \sqrt{\frac{g}{n_s}} D_{\mu\mu'}^{(s)}(\underline{R})^* \langle \underline{e}' \eta + \eta | \frac{e^{i(\eta + \underline{R} Q_n) \cdot \underline{r}}}{|\eta + Q_n|} | \underline{e} \eta \rangle \right. \\ \left. + \lambda \underline{e}' \underline{e}(\eta, \eta) \cdot \frac{1}{g} \left\{ \sum_{\underline{R}} \sqrt{\frac{g}{n_s}} D_{\mu\mu'}^{(s)}(\underline{R})^* \langle \underline{e}' \eta + \eta | \frac{e^{i(\eta + \underline{R} Q_n) \cdot \underline{r}}}{|\eta + Q_n|} | \underline{e} \eta \rangle \right\} \right\}$$

In (5.45) läuft die k -Summe über alle Punkte der 1.BZ. Mit Hilfe der Gruppentheorie läßt sie sich jedoch auf einen kleinen Teil der 1.BZ beschränken. Dazu zerlegen wir die Punktgruppe G_0 des Kristalls in Rechtsnebenklassen bezüglich G_q . Für jedes $\underline{T}_0 \in G_0$ gilt dann $\underline{T} = \underline{R} \cdot \underline{T}_0$, wobei $\underline{R} \in G_q$ und $\underline{T}_0 \in G_0$. Die $\underline{T}_0$ sind die Repräsentanten dieser Rechtsnebenklassen. Die Summe über k in (5.45) läßt sich nun in der folgenden Form schreiben:

$$(5.46) \quad \sum_{\underline{k}} g(\underline{k}) = \sum_{\underline{k} \in 1/48} \sum_{\substack{\underline{R} \in G_q \\ \underline{T}_0 \in G_0}} g(\underline{R} \cdot \underline{T}_0 \cdot \underline{k})$$

Bei den Matrixelementen in der geschweiften Klammer von (5.45) benutzen wir das Transformationsverhalten der Blochfunktionen

$$(5.57) \quad \phi_{n \underline{T} \underline{k}}(\underline{r}) = \phi_{n \underline{k}}(\underline{T}^{-1} \cdot \underline{r})$$

Nach einer Zwischenrechnung erhält man

$$(5.48) \quad \Pi_{n,\mu,m,\mu'}^{(\delta)}(q) = \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\substack{k \in 1/48 \\ T_i, \ell' \ell, d}} M_{\ell' \ell, i}^{(\delta d \mu)}(k, q, Q_n)^* \lambda_{\ell' \ell}(k, T_i^{-1} q) M_{\ell' \ell, i}^{(\delta d \mu')}(k, q, Q_n)$$

Das symmetrisierte e^{iQr} — Matricelement ist gegeben durch

$$(5.49) \quad M_{\ell' \ell, i}^{(\delta d \mu)}(k, q, Q_n) = \sqrt{\frac{q}{n_+}} \sum_{\underline{R}} D_{\alpha \mu}^{(\delta)}(R) \langle e' k + T_i^{-1} q | \frac{e^{i T_i^{-1} (q + R Q_n) \cdot \vec{r}}}{|q + Q_n|} | e k \rangle$$

$$\cong \sum_{j=1}^{Z_n} \langle Q_{jn} | n, \delta d \mu \rangle \sqrt{\frac{q}{n_+}} \langle e' k + T_i^{-1} q | \frac{e^{i T_i^{-1} (q + Q_{jn}) \cdot \vec{r}}}{|q + Q_n|} | e k \rangle$$

6. DIE DEK VON LITHIUM

6.1 DAS VERFAHREN

Den numerischen Berechnungen für Lithium wurde die in Gl. (4.15/16) angegebene statische DEK in RPA-Näherung zu Grunde gelegt. Mit Hilfe der in Kap. 5 dargestellten Entwicklung nach symmetrisierten ebenen Wellen war es aus rechentechnischen Gründen möglich, bis zu 177 reziproke Gittervektoren zu berücksichtigen. Bei der Inversion hat man es dann - für $\mathbf{q}$ in Δ -Richtung - mit Matrizen vom Rang 40 zu tun. Dies entspricht 10 kubischen Schalen im fcc-Gitter.

Die Zahl der Bänder war zunächst auf 4 Leitungsbänder beschränkt, welche gemäß der in Kap. 2 beschriebenen modifizierten LCAO-Approximation im Rahmen des optimierten 5-Bandkomplexes dargestellt wurden (siehe Kap. 3). Es wurde dann untersucht, welche Korrekturen die Berücksichtigung der höheren Leitungsbänder in der Näherung ebener Wellen liefert.

Für die Interpolation des Energien und der LCAO-Entwicklungskoeffizienten wurde das von Bross [28] angegebene Verfahren verwendet (siehe Kap. 2). Die Bestimmung der Interpolationsparameter erfolgte mit Hilfe eines von Marschall [67] erstellten Computer Programms. Da die Genauigkeit der interpolierten Größen höchstens einige Prozent betrug, konnte bei der k -Integration die Anisotropie der Fermifläche ($\approx 5\%$) vernachlässigt werden.

Die Berechnung der $e^{i\mathbf{Qr}}$ -Matrixelemente ist trotz der LCAO-Approximation immer noch sehr rechenzeitaufwendig. Bei der k -Integration, welche durch eine diskrete Summe mit entsprechenden Volumengewichten ersetzt wurde, mußten daher die Matrixelemente und die Energienenner verschieden dicht summiert werden. Bei den Matrixelementen konnten in einem Konvergenztest (bei kleiner DEK-Matrix) bis zu 110 k -Punkte in $1/48$ der BZ berücksichtigt werden. Es zeigte sich allerdings, daß bereits 12 k -Punkte in $1/48$ der BZ hinreichend genaue

Ergebnisse liefern. Bei der Summation der Energienenner ergeben 526 k-Punkte in 1/48 der BZ ausreichende Genauigkeit.

In den folgenden Abschnitten werden wir auf einige Details der numerischen Probleme näher eingehen.

6.2 ZUR INTERPOLATION DER ENERGIEN

Die Parameter $\tilde{\epsilon}_{\mu\nu}(q)$ in der Fourierentwicklung (2.26) der effektiven Hamiltonmatrix wurden bis zu 3. kubischen Nachbarn durch iterative Anpassung an 39 von Bohn auf den hochsymmetrischen Richtungen $\Delta, \Sigma, \Lambda, F$ berechnete Energiewerte E_{nk} bestimmt [67]. Der mittlere, absolute, quadratische Fehler der interpolierten Energien betrug dabei $\approx 4 \cdot 10^{-2}$ Rydberg. Da die Energien die Größenordnung Rydberg besitzen, entspricht dies einer Genauigkeit von ca. 5 %. Typische Abweichungen der interpolierten von den exakten Energien sind in Tab. 5 für die Richtung Σ angegeben. Ähnliche Abweichungen ergaben sich in den anderen Richtungen - mit Ausnahme der Umgebung des Punktes H_{12} .

	k	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
n=1	E	0.0951	0.1118	0.1623	0.2442	0.3507	0.4286
	ΔE	0.0097	-0.0056	0.0103	0.0235	-0.0060	-0.0612
n=2	E	1.5453	1.4314	1.1899	0.9525	0.7506	0.6403
	ΔE	-0.0274	0.0422	0.1183	0.0665	-0.0210	-0.0270
n=3	E	1.5453	1.4745	1.3680	1.2839	1.2319	1.2143
	ΔE	-0.0272	-0.0076	-0.0166	-0.0384	-0.0423	-0.0391
n=4	E	1.5453	1.5157	1.4459	1.3769	1.3309	1.3150
	ΔE	-0.0272	-0.0372	-0.0575	-0.0728	-0.0730	-0.0696

Tab. 5 Die exakten Energien E_{nk} und ihre Abweichungen von den interpolierten Energien $\tilde{E}_{nk}$ in Σ -Richtung in Einheiten von $\frac{\pi}{a} \sqrt{2}$. E in Rydberg.

Da die Genauigkeit der Energieinterpolation wesentlich die insgesamt erreichbare Genauigkeit bestimmt, wurde auch eine Entwicklung bis 6 kubische Nachbarn in der effektiven Hamiltonmatrix durchgeführt. Der mittlere Fehler blieb jedoch im Prozentbereich, sodaß der zusätzliche Rechenzeitaufwand nicht gerechtfertigt erschien.

Analoge Aussagen gelten für die Interpolation der LCAO-Entwicklungskoeffizienten. Die im Kap. 2.5 definierte Matrix $\underline{T}(k)$ wurde gleichfalls bis 3. kubische Nachbarn entwickelt, wobei nun die Entwicklungsparameter $\underline{T}(q)$ durch einfache Anpassung der einzelnen Matrixelemente $T_{\mu\nu}(k)$ im quadratischen Mittel in 39 k-Punkten auf den Richtungen Δ, Σ, A, F bestimmt wurden. Auch hier wurde eine Interpolation bis 6 kubische Nachbarn versucht, die jedoch keine Verbesserung brachte. Wie bei der Energieinterpolation lag der mittlere Fehler etwa bei 5 %.

Die Rechnerkernzeit zur Berechnung der interpolierten Energien für den 5-Bandkomplex betrug 0.15 Sek./k-Punkt (Algol 60 am TR 440 von AEG/Telefunken).

6.3 DIE MATRIXELEMENTE

Die Matrixelemente

$$\langle n'k+q | e^{i(q+Q)\cdot\vec{r}} | nk \rangle$$

wurden durch Summation über Fourierkoeffizienten der Blochfunktionen bestimmt:

$$(6.1) \quad \langle n'k+q | e^{i(q+Q)\cdot\vec{r}} | nk \rangle = \sum_{\vec{R}} \gamma_n(k+q+\vec{R}+Q) \gamma_n(k+\vec{R})$$

Man überlegt sich leicht, daß infolge des algebraischen Abfalls der Fourierkoeffizienten mit wachsendem Abstand vom Ursprung (die verwendeten MAPW-Wellenfunktionen fallen mit $|k+\vec{R}|^4$ ab [66]) in der Summe (6.1) jeweils die Umgebungen der beiden Punkte $\vec{R}=0$ und $\vec{R}=-Q$ den größten Beitrag liefern. Die $\vec{R}$ -Summe wurde daher durch die Bedingungen

$$(6.2) \quad |\vec{R}| < K_0 + |\vec{Q}|/2 \quad |\vec{R} + \vec{Q}| < K_0 + |\vec{Q}|/2$$

gesteuert, wobei sich der Wert $K_0 = 5 \left[\frac{2\pi}{a} \right]$ als zweckmäßig erwies (Tests zeigten, daß bei diesem Wert von K_0 das Matrixelement (6.1) auf ca. 5 % genau war). Damit erstreckte sich die Summe (6.1) über ca. 500 Gittervektoren. Da $\vec{Q} + \vec{R}$ wieder ein Gittervektor ist, müssen die Fourierkoeffizienten $\gamma_n(\vec{k} + \vec{q} + \vec{R})$ nur einmal für jedes $\vec{k}$ und $\vec{q}$ berechnet werden. Die Fourierkoeffizienten für verschiedene $\vec{Q}$ erhält man dann durch einfache Umnummerierung. Die Bedingung (6.2) bedeutet, daß alle Koeffizienten mit $|\vec{R}| < K_0 + \frac{1}{2} Q_{\max}$ berechnet werden müssen, wobei $Q_{\max}$ der größte der betrachteten $\vec{Q}$ -Vektoren ist. In unserem Fall setzten wir uns $Q_{\max} = 5$ als obere Grenze. Dies entspricht 13 kubischen Schalen und 250 Vektoren insgesamt. Die Zahl der zu berechnenden Fourierkoeffizienten $\gamma_n(\vec{k} + \vec{R})$ betrug daher insgesamt 1060 pro $\vec{k}$ -Punkt. Für diese 1060 Koeffizienten bei 5 Bändern ergaben sich ca. 3 Sek. Rechenzeit pro $\vec{k}$ -Punkt. Zur Berechnung der Matrixelemente (6.1) waren zusätzlich etwa 0.1 Sekunden pro $\vec{Q}$ -Vektor notwendig.

6.4 DIE $\vec{k}$ -INTEGRATION

Lithium besitzt eine nahezu sphärische Fermifläche, deren maximale Anisotropie 5 % nicht übersteigt [29]. Da die Ungenauigkeit der Energieinterpolation von derselben Größenordnung war, konnte die $\vec{k}$ -Integration ohne Einschränkung über eine Kugel vom Radius $K_F^{(0)}$ geführt werden, wobei $K_F^{(0)}$ den Fermimpuls freier Elektronen bedeutet. Wie aus den angegebenen Rechenzeiten ersichtlich, benötigen die Matrixelemente wesentlich mehr Rechenzeit pro $\vec{k}$ -Punkt als die Energienenner. Es ist deshalb notwendig, die beiden Anteile verschieden dicht zu summieren. Eine typische Größenordnung war bei unseren Rechnungen: 50 Energiepunkte auf ein Matrixelement.

Bei der Bestimmung eines geeigneten Netzes von k-Punkten wurde die Fermikugel in Kugelschalen gleichen Volumens und die Oberfläche jeder Kugelschale in Flächenstücke gleicher Größe unterteilt. Im Gegensatz zu anderen Verfahren, bei denen die BZ durch Würfel überdeckt wird, erlaubt diese Einteilung eine nahezu stetige Änderung der Netzdichte. Dies ist insbesondere bei dem groben Netz zur Summation der Matrixelemente wichtig.

Wenn der reduzierte Vektor q in der Polarisation (5.41) gleich Null ist, erfordern die Intrabandübergänge eine besondere Behandlung, da sich die k-Summe auf ein Integral über die Fermifläche reduziert. Wegen der Beziehung

$$(6.3) \quad \frac{\Theta(E_F - E_{n\mathbf{k}+\eta}) - \Theta(E_F - E_{n\mathbf{k}})}{E_{n\mathbf{k}+\eta} - E_{n\mathbf{k}}} = \frac{\Theta(E_F - E_{n\mathbf{k}} [E_{n\mathbf{k}+\eta} - E_{n\mathbf{k}}]) - \Theta(E_F - E_{n\mathbf{k}})}{E_{n\mathbf{k}+\eta} - E_{n\mathbf{k}}} \\ = -\delta(E_F - E_{n\mathbf{k}}) + \frac{1}{2} [E_{n\mathbf{k}+\eta} - E_{n\mathbf{k}}] \delta'(E_F - E_{n\mathbf{k}}) + \dots$$

ergibt sich

$$(6.3a) \quad \lim_{q \rightarrow 0} \Pi^{\text{intra}}(q + Q, q + Q') = \frac{8\pi e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \delta(E_F - E_{L\mathbf{k}}) \langle L\mathbf{k} | e^{iQ\mathbf{r}} | L\mathbf{k} \rangle^* \langle L\mathbf{k} | e^{iQ'\mathbf{r}} | L\mathbf{k} \rangle$$

Da wir die Fermifläche durch eine Kugeloberfläche approximieren, wird dies zu

$$(6.4) \quad \frac{4\pi e^2}{V_2} N(E_F) \frac{1}{4\pi} \int_{|\mathbf{k}|=k_F^{(0)}} d\Omega_{\mathbf{k}} \langle L\mathbf{k} | e^{iQ\mathbf{r}} | L\mathbf{k} \rangle^* \langle L\mathbf{k} | e^{iQ'\mathbf{r}} | L\mathbf{k} \rangle$$

Hier ist

$$(6.5) \quad N(E_F) = 2 \frac{V_2}{8\pi^3} \int \delta(E_F - E_{L\mathbf{k}}) d\tau_{\mathbf{k}}$$

die Zustandsdichte der Leitungselektronen an der Fermikante. Nach Bohn [29] ergibt sich für Lithium der Wert

$$(6.6) \quad N(E_F) = 1.32 \cdot N^{(0)}(E_F^{(0)})$$

wobei $N^{(0)}(E_F^{(0)}) = 2 \frac{V}{8\pi^3} \cdot 4\pi \cdot m k_F^{(0)}/\hbar^2$ die Zustandsdichte freier Elektronen bedeutet.

Das Oberflächenintegral (6.4) wird nun in analoger Weise wie das Volumenintegral durch eine gewichtete Summe approximiert.

Dabei kann im wesentlichen dasselbe k-Netz benutzt werden.

Auch bei $q \neq 0$ können die Energienenner $E_{Lk+q} - E_{Lk}$ bei Intranbandübergängen verschwinden, und zwar kann dies auf einer durch

$$(6.7) \quad E_{Lk+q} - E_{Lk} = E_F$$

definierten Kurve auf der Fermioberfläche geschehen. Man hat es daher in der Umgebung dieser Kurve mit einem uneigentlichen k -Integral zu tun. Auf Grund der Beziehung (6.3) ergibt sich jedoch ein endlicher Betrag. Bei der Substitution des k -Integrals durch eine diskrete Summe kann es nun vorkommen, daß einzelne Summanden auf Grund dieser Singularität unverhältnismäßig große Beiträge liefern. Es ist daher zweckmäßig, die Energiedifferenzen nicht kleiner als eine geeignet gewählte, positive Konstante werden zu lassen. Da numerische Testintegrationen unter Verwendung der Energien freier Elektronen die Lindhard DEK bis auf wenige Prozent genau reproduzierten, kann man davon ausgehen, daß dieses Verfahren zuverlässig arbeitet.

Obwohl die Matrixelemente keineswegs schwach k -abhängig sind, war die DEK-Matrix erstaunlich wenig von der Dichte des k -Netzes abhängig. Die in Kap. 6.6 ff diskutierten Ergebnisse beziehen sich auf 12 k -Punkte in $1/48$ der BZ für die Matrixelemente und 526 k -Punkte für die Energien. Bei der Erhöhung von 12 auf 48 änderte sich die 87×87 dimensionale DEK-Matrix um maximal 2%, bei Erhöhung von 48 auf 110 k -Punkte in $1/48$ der BZ nur um 1% bis 1%. Noch erstaunlicher allerdings war die Tatsache, daß bereits ein einziger k -Punkt die Ergebnisse auf ca. 10-30% genau reproduzierte.

Bei der Summation der Energienenner erwies sich die Zahl von 526 k -Punkten in $1/48$ der BZ als ausreichend, um die als Test integrierte Lindhardpolarisation auf ca. 2% genau wiederzugeben.

6.5 DIE RECHENZEIT

Die Rechenprogramme wurden in der Sprache Algol 60 geschrieben und auf dem Großrechner TR440 von AEG/Telefunken am Leibnizrechenzentrum der Bayrischen Akademie der Wissenschaften gerechnet. Die zur Berechnung der DEK-Matrix pro q-Punkt benötigte Rechnerkernzeit Z kann durch folgende Formel abgeschätzt werden:

$$Z [\text{Sek}] = \frac{48}{g} \cdot \{ N_{k,M} [5 + 0.1 N_Q] + 36 + 0.15 N_{k,E} \}$$

Hier sind:

- g Ordnung der kleinen Gruppe von q; für die hochsymmetrischen Richtungen Δ, Σ, Λ ist $g = 8, 4, 6$.
- $N_{k,M}$ Zahl der k-Punkte in 1/48 der BZ, für welche die Matrixelemente berechnet werden.
- N_Q Zahl der Q-Vektoren in der DEK $\mathcal{E}(\eta+Q, \eta+Q')$.
- $N_{k,E}$ Zahl der k-Punkte in 1/48 der BZ, für welche die Energienenner berechnet werden.

In Tab. 6 haben wir die wichtigsten, von uns berechneten Kombinationen und die entsprechenden Rechenzeiten für q auf der Δ -Richtung zusammengestellt. Zusätzlich ist $Z = Z_M + Z_E$ in den Anteil der Energiesummation und den der Matrixelemente aufgespalten. Man sieht, daß sich in jedem Fall Rechenzeiten in der Größenordnung 1 h ergeben. Da sich im Fall der anderen hochsymmetrischen Richtungen noch größere Werte ergeben, weil die entsprechenden kleinen Gruppen von q eine kleinere Ordnung besitzen wurden q-Punkte auf der Richtung Δ berechnet. Im Hinblick auf das Phononspektrum wurden zunächst nur die Punkte $q=0, 0.5$ und $1 (\frac{2\pi}{a})$, d.h. der Anfangs-, der Mittel- und der Endpunkt der Richtung Δ berücksichtigt.

N_Q	$N_{K,M}$	$N_{K,E}$	Z_M	Z_E	Z
87	12	526	1202	474	1676
87	24	1052	2189	947	3136
87	48	1248	4162	1123	5285
20	110	1716	4836	1544	6380
177	12	526	1850	474	2324

Tab. 6 Rechenzeiten in Sekunden

6.6 ERGEBNISSE DES 5 - BANDKOMPLEXES

Da es wegen ihrer Größe nicht möglich ist, die DEK-Matrizen selbst anzugeben, beschränken wir uns auf eine Diskussion der folgenden Punkte:

- Lokale Feldkorrekturen in der makroskopischen DEK
- Lokale Feldkorrekturen in den Diagonalelementen von $\tilde{\epsilon}^{-1}$
- Vergleich der Diagonalelemente von $\tilde{\epsilon}^{-1}$ mit der Näherung freier Elektronen
- Größenordnung der Nichtdiagonalelemente im Verhältnis zu den Diagonalelementen
- Vergleich der Intra- mit den Interbandanteilen

Zur Berechnung der nicht symmetrisierten DEK $\tilde{\epsilon}^{-1}(q, q, q')$ mit Hilfe der symmetrisierten DEK $\epsilon_{n\mu, m\mu'}^{(s)-1}(q)$ benötigt man gemäß (5.38) alle irreduziblen Darstellungen γ . Für q in Δ -Richtung sind dies $\Delta_1, \Delta'_1, \Delta_2, \Delta'_2$ und Δ_5 . Bei der Berechnung der Phononfrequenzen treten allerdings nur diejenigen Darstellungen auf, die sich aus Γ_{15} bei $q=0$ subduzieren lassen: Δ_1 und Δ_5 . Es wurden daher nur diese beiden Darstellungen berechnet.

In diesem Kapitel beschränken wir uns auf die Diskussion der DEK $\epsilon_{n\mu, m\mu'}^{(s)-1}(q)$ mit Δ_1 -Symmetrie, da einige ihrer Diagonalelemente mit den entsprechenden Elementen von $\tilde{\epsilon}^{-1}(q+Q, q+Q')$ über-

einstimmen. Für Q parallel q , d.h. für $q+Q$ in Δ -Richtung, gilt nämlich nach (5.35)

$$(6.8a) \quad \varepsilon_{n,n}^{(\Delta_1)}(q) = q^2 \varepsilon(q+Q_n, q+Q_n)$$

Die entsprechende Relation für die inversen Matrizen lautet:

$$(6.8b) \quad \{ \varepsilon^{-1}(\Delta_1)(q) \}_{n,n} = \frac{1}{q^2} \varepsilon^{-1}(q+Q_n, q+Q_n)$$

In Tab.7 finden sich die Ergebnisse für die makroskopische Polarisation $Q(q)$ und die lokalen Feldkorrekturen $\delta Q(q)$, welche gemäß

$$(6.9) \quad \varepsilon_M(q) = 1 + \frac{Q(q) + \delta Q(q)}{q^2}$$

die makroskopische DEK $\varepsilon_M(q)$ ergeben (siehe (4.27))*. Zum Vergleich ist auch die Lindhardpolarisation $Q_0(q)$ von Gl.(4.21) angegeben, wobei in der letzten Spalte die effektive Masse

$$m^* = m \frac{N(E_F)}{N^{(0)}(E_F^{(0)})} \text{ benutzt wurde.}$$

q	$Q(q)$	$\delta_1 Q(q)$	$\delta_2 Q(q)$	$Q_0(q)$	$Q_0 \cdot \frac{m^*}{m}$
0	0.949	-0.0127	-0.0128	0.7499	0.9899
0.5	0.703	-0.00767	-	0.7075	0.9339
1.0	0.411	-0.00957	-0.00965	0.5568	0.7350

Tab. 7 Makroskopische Polarisation $Q(q)$ und lokale Feldkorrekturen für $q = (0, 0, 1) [\frac{2\pi}{a}]$. Dimension der DEK-matrix: 87 (δQ_1) und 177 (δQ_2). Bei $q=0.5$ wurde nur die 87*87 Matrix berechnet.

Es fällt auf, daß lokale Feldkorrekturen keinen nennenswerten Beitrag zur makroskopischen DEK liefern (Größenordnung 2-5%). Dies steht im Gegensatz nicht nur zu den eigenen Erwartungen,

* Man beachte, daß (6.8b) insbesondere für $Q = 0$ erfüllt ist und daß sich die makroskopische DEK nur aus der Δ_r -Symmetrie ergibt.

sondern auch zu den Ergebnissen von Perdew, Vosko und Moore [12], welche bei $q=0$ Korrekturen zum abgeschirmten Elektroⁿ-Phonon-Matrixelement von 10-30% erhalten. Da sich bei der Vergrößerung der DEK-Matrix von 87 auf 177 Gittervektoren die lokalen Feldkorrekturen nicht wesentlich ändern ($\approx 1\%$), wird auch eine erheblich vergrößerte DEK-Matrix keine Verbesserung bringen. Vergleicht man in Tab. 7 die erste und die letzte Spalte, so stellt man bei $q=0$ Übereinstimmung (im Rahmen der Rechengenauigkeit von 5%), bei $q=1$ jedoch eine erhebliche Abweichung fest ($\approx 40\%$). Die Übereinstimmung bei $q=0$ verwundert nicht, da hier nur Intra-bandübergänge auf der Fermioberfläche eingehen, deren Matrixelemente exakt gleich 1 sind und deren Zustandsdichte in der letzten Spalte bereits berücksichtigt ist. Die Abweichung an der Zonengrenze bei $q=1$ könnte hingegen ein Bandstruktureffekt sein, der anzeigt, daß die verwendeten Blochfunktionen und die entsprechenden Energien von Näherung freier Elektronen (mit einer effektiven Masse) abweichen. Allerdings könnte sich hier auch die geringe Zahl der verwendeten Bänder bemerkbar machen. Auf diesen Punkt werden wir im folgenden noch näher eingehen.

Da bei der Bestimmung der Phononfrequenzen die DEK in der Form $\epsilon^{-1}-1$ auftritt (siehe Kap. 7), zeigen wir in Tab. 8 die Elemente

$$\begin{array}{ll} 1 - q^2 \epsilon_{n,m}^{(\Delta_1)^{-1}}(q) & \text{Spalte 5 u. 6} \\ 1 - \frac{q^2}{\epsilon_{n,n}^{(\Delta_1)}(q)} & \text{Spalte 4} \\ 1 - 1/\epsilon_0(q+Q_n) & \text{Spalte 7} \end{array}$$

Die Werte sind nach steigendem $|q+Q|$ angeordnet und laufen bis $|q+Q| \approx 5k_F$. Die Größe der lokalen Feldkorrekturen kann man dem Unterschied zwischen der Spalte 4 einerseits und den Spalten 5 und 6 andererseits entnehmen. Sie wachsen von einigen % bei $|q+Q| \approx 1$ bis auf 20-25% am Ende der Tabelle an und ändern sich bei Vergrößerung der DEK-Matrix von 87 auf 177 nur unwesentlich. Dieser Anstieg läuft parallel zu dem starken Abfall des in Spalte 8 angegebenen Quotienten, der in Abb. 19 dargestellt ist.*

* Der in Abb. 19 gezeigte Quotient zeigt für gegebenes $|q+Q|$ verschiedene Werte. Hierin drückt sich die Anisotropie der Polarisation $\Pi(q+Q, q+Q)$ als Funktion von $q+Q$ aus.

$ q+Q $	Q	q	$1 - \frac{1}{\epsilon_{n,n}}$	$1 - \epsilon_{n,n}^{-1}$	$1 - \epsilon_{n,n}^{-1}$	Lindh.	5/7
1	2	3	4	5	6	7	8
0.000	0 0 0	0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
0.475	0 0 0	0.5	0.7571	0.7552	-	0.7582	0.9960
0.949	0 0 0	1	0.3128	0.3076	0.3076	0.3818	0.8056
	1 0-1	1	0.2301	0.2255	0.2255	0.3818	0.5906
	0 0-2	1	0.3128	0.3076	0.3076	0.3818	0.8056
1.062	1 0-1	0.5	0.1450	0.1403	-	0.3033	0.4625
1.343	1 0-1	0	0.04629	0.04136	0.04135	0.1177	0.3513
	1 1 0	0	0.04327	0.03844	0.03844	0.1177	0.3265
	1 0 1	0	0.04629	0.04136	0.04135	0.1177	0.3513
1.424	1 1 0	0.5	0.02772	0.02342	-	0.09226	0.2538
	0 0-2	0.5	0.02686	0.02562	-	0.09226	0.2776
1.644	1 1 0	1	0.007622	0.006395	0.006393	0.05107	0.1252
	1 1-2	1	0.002594	0.006374	0.006373	0.05107	0.1248
1.712	1 0 1	0.5	0.006525	0.005472	-	0.04335	0.1262
1.899	0 0-2	0	0.0009711	0.0008702	0.0008701	0.02834	0.0307
	0 0 2	0	0.0009711	0.0008702	0.0008701	0.02834	0.0307
	2 0 0	0	0.001209	0.0009243	0.0009242	0.02834	0.0326
1.957	2 0 0	0.5	0.0007508	0.0005001	-	0.02503	0.0199
	1 1-2	0.5	0.001287	0.001142	-	0.02503	0.0456
2.123	1 0 1	1	0.001041	0.0007809	0.0007808	0.01796	0.0434
	2 0 0	1	0.0003613	0.0002746	0.0002746	0.01796	0.0152
	2 1-1	1	0.0007680	0.0006437	0.0006437	0.01796	0.0358
	2 0-2	1	0.0003596	0.0002732	0.0002732	0.01796	0.0152
	1 0-3	1	0.001036	0.0007777	0.0007776	0.01796	0.0433
2.175	2 1-1	0.5	0.0004416	0.0003917	-	0.01626	0.0240
2.326	1 1-2	0	0.0003371	0.0003138	0.0003138	0.01238	0.0253
	2 1-1	0	0.0001902	0.0001736	0.0001736	0.01238	0.0140
	2 1 1	0	0.0001902	0.0001736	0.0001736	0.01238	0.0140
	1 1 2	0	0.0003371	0.0003138	0.0003138	0.01238	0.0253
2.374	0 0 2	0.5	0.0001586	0.0001313	-	0.01140	0.0115
	2 0-2	0.5	0.0001673	0.0001381	-	0.01140	0.0121
2.556	2 1 1	0.5	0.0002404	0.0001913	-	0.008429	0.0226
	1 0-3	0.5	0.0002890	0.0002141	-	0.008429	0.0254
2.685	2 0-2	0	0.0001542	0.0001444	0.0001444	0.006902	0.0209
	2 2 0	0	0.0000536	0.0000504	0.0000504	0.006902	0.0073
	2 0 2	0	0.0001542	0.0001444	0.0001444	0.006902	0.0209
2.727	1 1 2	0.5	0.0002441	0.0002077	-	0.006484	0.0320
	2 2 0	0.5	0.0000687	0.0000644	-	0.006484	0.0100
2.848	2 2 0	1	0.0000271	0.0000627	0.0000627	0.005435	0.0115
	2 2-2	1	0.0000723	0.0000621	0.0000629	0.005435	0.0115
	3 0-1	1	0.0000609	0.0000567	0.0000567	0.005435	0.0104
	0 0-4	1	0.0000661	-	0.0000497	0.005435	0.0091
2.888	3 0-1	0.5	0.0000601	0.0000545	-	0.005141	0.0084

Tab. 8 Diagonalelemente der Matrix $1 - \epsilon^{-1}$ für Δ_4 - Symmetrie.
Einheiten in Sp.1 und 2 : $1/a_0$ und $2\pi/a$. Dimension der
Matrix in Sp.5 und 6 : 87 und 177

Die starke Abweichung der Diagonalelemente von ε^{-1} von der Lindhard DEK * widerspricht unseren Überlegungen aus Kap.4.4 . Dort erwarteten wir, daß die Diagonalelemente infolge der "führenden" Fourierkoeffizienten im Fourierspektrum der Bloch-funktionen von derselben Größenordnung sind wie die Werte in der Näherung freier Elektronen.

Nach unserer Auffassung kann man diese Diskrepanz durch die Tatsache erklären, daß die von uns berücksichtigten 4 Bänder bei Abzählung im ausgedehnten Zonenschema nur eine Kugel vom Radius $2k_F$ überdecken und daher zur Berechnung der DEK-Komponenten mit $|q+Q| > 2k_F$ nicht ausreichen (siehe Kap.6.7).

Die im vorangehenden diskutierten numerischen Ergebnisse beziehen sich nur auf die Diagonalelemente von ε^{-1} . Bei Betrachtung der Nichtdiagonalelemente zeigt sich, daß diese durchweg diesselbe Größenordnung besitzen wie die Diagonalelemente, die sich nur in der Umgebung des Ursprungs etwas stärker herausheben.

Zerlegt man die Polarisierung $P(q+Q, q+Q')$ (siehe (4.15)) in den Intra- und den Interbandanteil, so findet man, daß der Interbandanteil bei $q=0$ durchschnittlich um einen Faktor 3-10 mal größer ist als der Intrabandanteil.** Bei $q = (0,0,1)$ ist dieser Unterschied nicht so ausgeprägt. Hier sind beide Anteile in der Umgebung des Ursprungs von derselben Größenordnung. Erst bei größerem Abstand ($|q+Q| > 1.5$) ergibt sich wieder der obige Faktor.

* Diesselbe Aussage erhält man beim Vergleich der Spalten 4 und 7 in Tab.8 für ε^{-1} .

** Eine Ausnahme bilden nur die Elemente $P(q, q+0)$ bzw. $P(q+Q, q)$, bei denen der Interbandanteil wegen der Orthogonalität der Wellenfunktionen verschwindet.

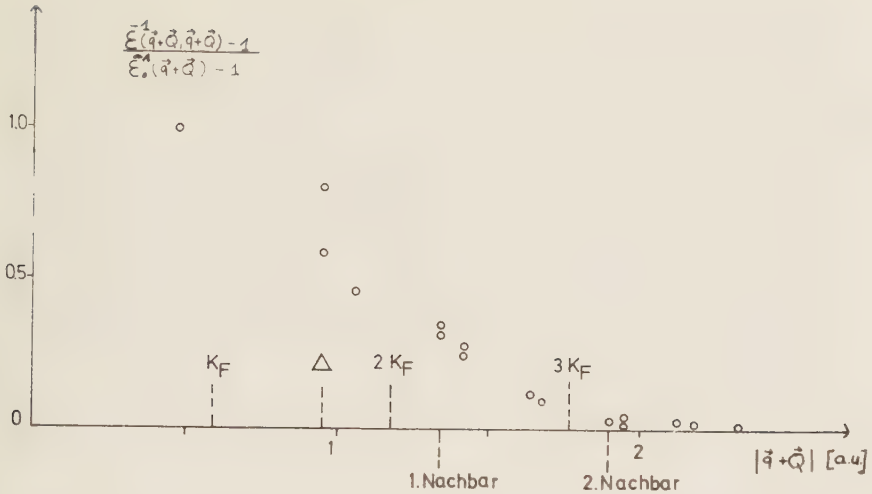


Abb. 19 Diagonalelemente von $\epsilon^{-1} - 1$ im Vergleich zu den Lindhardwerten. Δ bezeichnet den Endpunkt der Δ -Richtung in der 1.BZ.

6.7 VOLLSTÄNDIGKEIT DER WELLENFUNKTIONEN

Wir untersuchen in diesem Abschnitt die Aussage aus Kap.6.6 , daß die vier Leitungsbänder unseres Bandkomplexes zur Berechnung der DEK im Fourierraum nicht ausreichen.

Dazu betrachten wir den Ausdruck

$$(6.10) \quad F(k, k+\eta+Q) = \sum_n \langle Lk | e^{-i(\eta+Q) \cdot r} | n k + \eta \rangle \langle n k + \eta | e^{i(\eta+Q) \cdot r} | Lk \rangle$$

Wenn wir in (6.10) über alle Bänder summieren, so ergibt sich aufgrund der Vollständigkeitsrelation der Blochfunktionen der Wert

$$(6.11) \quad F(k, k+\eta+Q) = \langle Lk | k \rangle = 1$$

Da diesselbe Bandsumme - bis auf die Energienenner - auch in den Diagonalelementen $\epsilon(q+Q, q+Q)$ der DEK vorkommt, ist ihre Abweichung von 1 ein gutes Maß für die Vollständigkeit der betrachteten Bänder in Bezug auf die Berechnung von $\epsilon(q+Q, q+Q)$.

Betrachtet man den Ausdruck (6.10) als Funktion von $|k+q+Q|$, so findet man eine geringe Streuung um die in Abb. 20 aufgetragene Kurve. Man beachte die große Ähnlichkeit mit der in Abb. 19 gezeigten Kurve. Der scharfe Abfall bei $2k_F$ deutet an, daß die vier von uns berücksichtigten Leitungsbänder bereits nicht mehr ausreichen, um die DEK-Komponenten mit $|q+Q| > 2k_F$ zu berechnen.

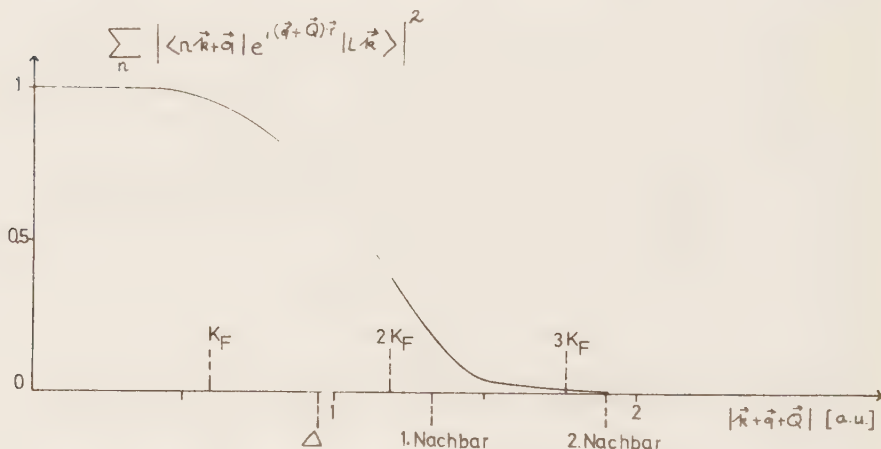


Abb. 20 Vollständigkeit der Wellenfunktionen

Um den starken Abfall des Ausdrucks (6.10) zu verstehen, stellen wir ihn durch Summen im reziproken Gitter dar:

$$(6.12) \quad F(k, k+q+Q) = \sum_{\vec{R}} \psi_L(k+\vec{R})^* \left\{ \sum_n \psi_n(k+q+Q) \psi_n(k+q+Q+\vec{R}') \right\} \psi_L(k+\vec{R})$$

Bei Summation über alle Bänder wird die geschweifte Klammer in (6.12) gleich $\delta_{\vec{R}, \vec{R}'}$ und damit $F(k, k+q+Q) = 1$. Um bei endlicher Bandsumme für F die Größenordnung 1 zu erhalten, muß notwendigerweise der Ausdruck

$$(6.13) \quad \sum_n |\varphi_n(k+q+Q)|^2$$

von der Größenordnung 1 sein (Man beachte, daß $\varphi_n(k+Q)$ nur bei $Q=0$ die Größenordnung 1 besitzt). Wenn man die Blochfunktionen im ausgedehnten Zonenschema abzählt anstatt mit dem Bandindex n , so muß die Summe über Bänder soweit erstreckt werden, daß der Vektor $k+q+Q$ innerhalb des durch die Bänder im p -Raum überdeckten Volumens liegt. Wenn aber $k+q+Q$ außerhalb dieses Volumens liegt, so wird der Ausdruck (6.13) und damit auch der Wert von $F(k,k+q+Q)$ klein sein. Bei dieser Betrachtung ist natürlich vorausgesetzt, daß die Wellenfunktionen wenige führende Fourierkoeffizienten besitzen, sodaß die Abzählung im ausgedehnten Zonenschema sinnvoll ist.

Aus den Überlegungen dieses Abschnitts ergibt sich, daß zur Berechnung der DEK-Matrix im Fourierraum mehr als die von uns berücksichtigten Bänder benötigt werden.

Im folgenden Abschnitt werden wir daher zeigen, wie man die höheren Leitungsbänder in der Näherung freier Elektronen ohne zusätzlichen Rechenzeitaufwand berücksichtigen kann.

6.8 NÄHERUNGSWEISE BERÜCKSICHTIGUNG DER HÖHEREN BÄNDER

Im allgemeinen wird es nicht möglich sein, bei dem in dieser Arbeit verwendeten Formalismus sehr viele Bänder exakt zu berücksichtigen, da der Rechenaufwand proportional zur Zahl der Bänder ansteigt.* Wir untersuchen daher in diesem Abschnitt, ob die Näherung freier Elektronen für die höheren Bänder eine brauchbare Verbesserung ergibt oder nicht. Dazu gehen wir zur Polarisation in Gl. (5.41) zurück und ersetzen den Bandindex n im Sinne des ausgedehnten Zonenschemas

* Man beachte, daß auch die entsprechenden Bandstrukturrechnungen durchgeführt werden müssen.

durch einen reziproken Gittervektor $\vec{R}_n$:

$$(6.14) \quad \prod (\eta + Q, \eta + Q') = \frac{16\pi e^2}{V} \sum \frac{f_{n'k}(1 - f_{k+Q+\vec{R}_n})}{E(k+Q+\vec{R}_n) - E_{n'}(k)} \langle k+Q+\vec{R}_n | \frac{e^{i(\eta+Q)r}}{|\eta+Q|} | n'k \rangle \times \\ \times \langle k + \vec{R}_n + \eta | \frac{e^{i(\eta+Q')r}}{|\eta+Q'|} | n'k \rangle$$

Da es sehr kompliziert wäre, die exakte Geometrie der höheren Brillouinzone zu berücksichtigen, approximieren wir die Menge der durch die exakt berücksichtigten Bänder bereits besetzten Brillouinzone durch eine Kugel vom Radius α . Unseren Überlegungen aus Kap. 6.7 folgend setzen wir $\alpha = 2k_F$ und summieren in (6.14) nur über solche $k + \vec{R}_n$, für welche $|k + \eta + \vec{R}_n| \geq \alpha$ ist. Dies entspricht dann in etwa dem Beitrag der höheren Bänder zur Polarisation. Nun approximieren wir die Zustände $|k + \eta + \vec{R}_n\rangle$ durch ebene Wellen und erhalten für das Matrixelement:

$$(6.15) \quad \langle k + \eta + \vec{R}_n | e^{i(\eta+Q)r} | n'k \rangle = \varphi_{n'}(k + \vec{R}_n - Q)$$

Da bei Lithium nur ein Leitungsband $n'=L$ besetzt ist und dessen Fourierkoeffizienten $\varphi_L(k + \vec{R})$ nur schwach von k abhängen, solange $|k| < k_F$ ist, setzen wir in den Fourierkoeffizienten $k=0$ und können die k -Integration durchziehen. Schließlich approximieren wir auch noch die Energien durch die Parabeln freier Elektronen und erhalten für den Anteil der höheren Bänder zur Polarisation:

$$(6.16) \quad \tilde{\Pi}(\eta + Q, \eta + Q') = \sum_{\vec{R}_n} \frac{\varphi_L(\vec{R}_n - Q)}{|\eta + Q|} \frac{\varphi_L(\vec{R}_n - Q')}{|\eta + Q'|} \tilde{Q}(\alpha, k_F, |\eta + \vec{R}_n|)$$

Hier ist

$$(6.17) \quad \tilde{Q}(\alpha, k_F, |\vec{p}|) = \frac{e^2}{\pi^2 m} \int d^3k \frac{\Theta(|k + \vec{p}| - \alpha) \cdot \Theta(k_F - k)}{(k + \vec{p})^2 - k^2}$$

eine modifizierte Lindhardpolarisation. $\Theta(x)$ ist die Heavisidesche Stufenfunktion. Das Integral läßt sich analytisch auswerten und man erhält mit den Abkürzungen

$$(6.18) \quad \varepsilon = \alpha/k_F \quad x = p/2k_F$$

Bereich I $0 \leq p \leq \alpha - k_F$, d.h. $0 \leq x \leq \frac{\varepsilon-1}{2}$

$$(6.19) \quad \tilde{Q}(\alpha, k_F, p) = 0$$

Bereich II $\alpha - k_F \leq p \leq \alpha + k_F$, d.h. $\frac{\varepsilon-1}{2} \leq x \leq \frac{\varepsilon+1}{2}$

$$(6.20) \quad \tilde{Q}(\alpha, k_F, p) = \frac{k_F e^2}{\pi m} \left\{ \frac{1+\varepsilon}{4} + \frac{1}{4x} [1-x^2] \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right. \\ \left. - \frac{\varepsilon^2-1}{4x} \left[\frac{1}{2} - \ln \left| \frac{\varepsilon^2-1}{e-x} \cdot \frac{1}{4x} \right| \right] \right\}$$

Bereich III $p \geq \alpha + k_F$, d.h. $x \geq \frac{\varepsilon+1}{2}$

$$(6.21) \quad \tilde{Q}(\alpha, k_F, p) = \frac{k_F e^2}{\pi m} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{4x} [1-x^2] \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right\}$$

Im Bereich III ergibt sich die Lindhardpolarisation. Die Funktion $\tilde{Q}$ ist in Abb. 21 dargestellt. Sie übernimmt in Gl. (6.16) die Rolle einer Einschaltfunktion, welche für $p > k_F$ die Streuung in die höheren Bänder kontinuierlich einschaltet. Die Matrix $\tilde{T}(q+q', q+q')$ aus Gl. (6.16) lässt sich numerisch leicht auswerten, da die rechenzeitaufwendige k -Integration bereits ausgeführt ist.

In Tab. 9 und 10 sowie in Abb. 22 sind die Ergebnisse für die DEK unter Berücksichtigung der höheren Bänder dargestellt. Es gelten die selben Erläuterungen wie in Kap. 6.6

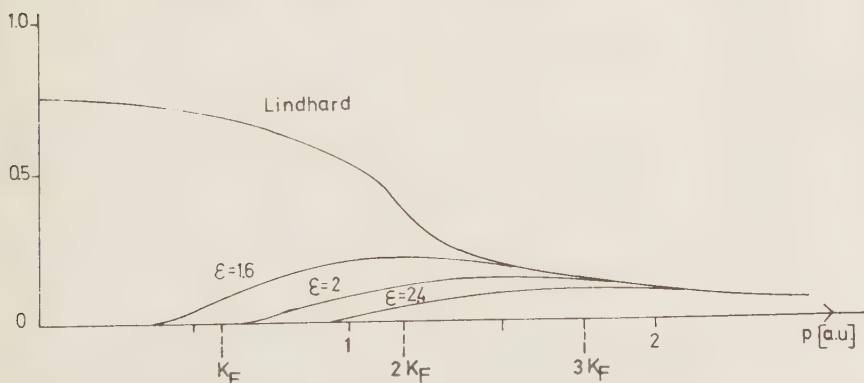


Abb. 21 Modifizierte Lindhardpolarisation

q	Q(q)	$\delta_1 Q(q)$	$\delta_2 Q(q)$	Q ₀ (q)	Q ₀ · $\frac{m^*}{m}$
0	0.969	-0.0118	-0.0120	0.7499	0.9899
0.5	0.723	-0.00661	-	0.7075	0.9339
1.0	0.493	-0.00908	-0.00931	0.5568	0.7350

Tab. 9 Makroskopische Polarisation unter Berücksichtigung der höheren Bänder (siehe auch Tab. 7)

Während in der makroskopischen Polarisation nur bei $q=1.0$ eine signifikante Veränderung gegenüber den Ergebnissen ohne höhere Bänder festzustellen ist, (Tab. 7) sind die Diagonalelemente von $\tilde{\epsilon}^{-1}$ nun unseren Erwartungen gemäß von derselben Größe wie die Lindhardwerte. Gleichzeitig nimmt allerdings die Bedeutung der lokalen Feldkorrekturen auch bei höheren Q-Vektoren bis auf wenige % ab. Anscheinend werden die Nichtdiagonalelemente nicht in gleichem Maße wie die Diagonalelemente vergrößert. Aus der Näherungsformel (6.16) ist dies ohne weiteres verständlich. Dort ist stets mindestens einer der beiden Fourierkoeffizienten klein, d.h. von der Größenordnung 10^{-2} .

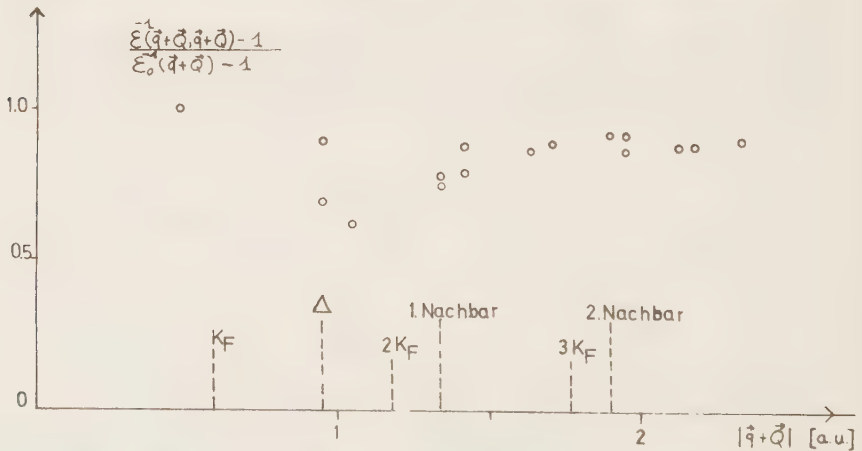


Abb. 22 Diagonalelemente von $\tilde{\epsilon}^{-1}$ im Vergleich zu den Lindhartwerten, unter Einschluß der höheren Bänder. Δ bezeichnet den Endpunkt der Δ -Richtung in der 1. BZ

$ q+Q $	Q	q	$1 - \epsilon_{n,n}^{-1}$	$1 - \epsilon_{n,n}^{-1}$	$1 - \epsilon_{n,n}^{-1}$	Lindh.	5/7
1	2	3	4	5	6	7	8
0.000	0 0 0	0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
0.475	0 0 0	0.5	0.7622	0.7607	-	0.7582	1.0000
0.949	1 0-1	1	0.2694	0.2642	0.2641	0.3818	0.6919
	0 0-2	1	0.3476	0.3427	0.3427	0.3818	0.8975
	0 0 0	1	0.3476	0.3427	0.3427	0.3818	0.8975
1.062	1 0-1	0.5	0.1919	0.1870	-	0.3033	0.6165
1.343	1 0-1	0	0.09298	0.08784	0.08783	0.1177	0.7463
	1 1 0	0	0.09754	0.09232	0.09231	0.1177	0.7843
	1 0 1	0	0.09298	0.08784	0.08779	0.1177	0.7463
1.424	1 1 0	0.5	0.07840	0.07354	-	0.09226	0.7970
	0 0-2	0.5	0.08298	0.08165	-	0.09226	0.8849
1.644	1 1 0	1	0.04574	0.04388	0.04388	0.05107	0.8592
	1 1-2	1	0.04571	0.04369	0.04369	0.05107	0.8554
1.712	1 0 1	0.5	0.03584	0.03467	-	0.04335	0.7997
1.899	0 0-2	0	0.02618	0.02604	0.02604	0.02834	0.9188
	0 0 2	0	0.02618	0.02604	0.02604	0.02834	0.9188
	2 0 0	0	0.02656	0.02628	0.02628	0.02834	0.9273
1.957	2 0 0	0.5	0.02323	0.02299	-	0.02503	0.9184
	1 1-2	0.5	0.02200	0.02165	-	0.02503	0.8649
2.123	1 0 1	1	0.01429	0.01398	0.01398	0.01796	0.7783
	2 1-1	1	0.01596	0.01583	0.01583	0.01796	0.8814
	2 0 0	1	0.01673	0.01662	0.01662	0.01796	0.9253
	2 0-2	1	0.01673	0.01660	0.01660	0.01796	0.9253
	1 0-3	1	0.01429	0.01394	0.01394	0.01796	0.7761
2.175	2 1 1	0.5	0.01444	0.01437	-	0.01626	0.8837
2.326	1 1-2	0	0.01125	0.01117	0.01117	0.01238	0.9022
	2 1-1	0	0.01135	0.01130	0.01129	0.01238	0.9127
	2 1 1	0	0.01135	0.01130	0.01129	0.01238	0.9127
	1 1 2	0	0.01125	0.01117	0.01117	0.01238	0.9022
2.374	0 0 2	0.5	0.01052	0.01049	-	0.01140	0.9201
	0 0-2	0.5	0.01084	0.01076	-	0.01140	0.9438
2.556	2 1 1	0.5	0.008141	0.008074	-	0.008429	0.9658
	1 0-3	0.5	0.006993	0.006861	-	0.008429	0.8296
2.685	2 0-2	0	0.006820	0.006780	0.006780	0.006902	0.9823
	2 2 0	0	0.006725	0.006702	0.006701	0.006902	0.9710
	2 0 2	0	0.006820	0.006780	0.006780	0.006902	0.9823
2.727	1 1 2	0.5	0.006205	0.006153	-	0.006484	0.9489
	2 2 0	0.5	0.006338	0.006318	-	0.006484	0.9743
2.848	2 2 0	1	0.005348	0.005329	0.005328	0.005435	0.9803
	2 2-2	1	0.005347	0.005322	0.005321	0.005435	0.9738
	3 0-1	1	0.005308	0.005293	0.005293	0.005435	0.9738
	0 0-4	1	0.005051	-	0.005024	0.005435	0.9243
2.888	3 0-1	0.5	0.006205	0.006153	-	0.006484	0.9489

Tab. 10. Diagonalelemente der Matrix $1 - \epsilon^{-1}$ für Δ_1 - Symmetrie unter Einfluß der höheren Bänder. Einheiten in Sp. 1 und 2 : $1/a_0$ und $2\pi/a$. Dimension der Matrix in Sp.5 und 6 : 87 und 177

An der Abb. 22 fällt auf, daß zwischen 0.9 und 1.5 der aufgetragene Quotient eine Ausbuchtung nach unten aufweist. Es ist zu vermuten, daß hier die modifizierte Lindhardpolarisation (6.17) den Einschaltvorgang nicht schnell genug vollzieht. Andererseits könnte sich hier auch die Anisotropie der 4 höheren Brillouinzonen auswirken, welche in unserer Betrachtung durch eine Kugel approximiert wurden.

Wir finden also, daß die Approximation der höheren Bänder durch ebene Wellen höchstens die Diagonalelemente verbessert, nicht aber die Nichtdiagonalelemente. Tatsächlich werden wir im Kapitel 8 sehen, daß bei der Berechnung der Phononfrequenzen diese Näherung überhaupt keine Verbesserung bedeutet.

7. ZUR THEORIE DER GITTERDYNAMIK

7.1 DIE DYNAMISCHE MATRIX IN DER HARMONISCHEN UND ADIABATISCHEN NÄHERUNG

Da bei den Alkalimetallen die Phononfrequenzen wesentlich kleiner sind als die Plasmafrequenz der Elektronen, kann man bei ihnen die Gültigkeit der adiabatischen Näherung voraussetzen. Diese besagt, daß die Elektronen wegen ihrer sehr viel kleineren Masse den Bewegungen der Kernbausteine instantan folgen und zu jedem Zeitpunkt in ihrem, nur von der jeweiligen Kernkonfiguration parametrisch abhängenden Grundzustand verharren [68]. * Es läßt sich zeigen, daß das Phononsystem dann durch den folgenden Hamiltonoperator beschrieben wird [68]:

$$(7.1) \quad H = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \Phi(\dots R_n \dots)$$

Hier sind $\vec{p}_n, R_n$ die Koordinaten der Gitterbausteine und M ihre Masse. Die potentielle Energie Φ läßt sich aufspalten in drei Anteile:

$$(7.2) \quad \Phi = \Phi_C + \Phi_E + \Phi_A$$

Φ_C ist gegeben durch

$$(7.3) \quad \Phi_C(\dots R_n \dots) = \frac{1}{2} \int \rho_N(\vec{r}) v(\vec{r} - \vec{r}') \rho_N(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}',$$

wobei ρ_N die gesamte Ladungsdichte des Ionensystems ist und durch die Summe

$$(7.4) \quad \rho_N(\vec{r}) = \sum_n \rho_{ion}(\vec{r} - R_n)$$

dargestellt wird, wobei $\rho_{ion}(\vec{r})$ die Ladungsdichte eines einzelnen Ions bedeutet. Dabei nehmen wir an, daß in $\rho_{ion}(\vec{r})$ festge-

* siehe auch [83]

bundene Rumpfelektronen enthalten sind, die sich starr mit dem Kern mitbewegen.

$\mathcal{V}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ ist wieder das Potential der Coulomb-Wechselwirkung

$$(7.5) \quad \mathcal{V}(\vec{r}-\vec{r}') = \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

In (7.3) ist formal die Selbstwechselwirkung der Ionen enthalten. Sie fällt im Formalismus dann wieder heraus [65]. Die sogenannte nackte Elektron-Ion-Wechselwirkung ist durch

$$(7.6) \quad V_{ion}(\vec{r}) = \int \mathcal{V}(\vec{r}-\vec{r}') \varrho_{ion}(\vec{r}') d\tau'$$

gegeben.

Der Betrag Φ_E ist derjenige, der uns hier besonders interessiert. Er bedeutet die Energie des Grundzustands des Elektronensystems bei festgehaltener Konfiguration der Ionen, d.h.

$$(7.7) \quad H_E \Psi_E = \Phi_E \Psi_E$$

mit dem Vielelektronenhamiltonoperator

$$(7.8) \quad H_E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \int \varrho_{el}(\vec{r}) \mathcal{V}(\vec{r}-\vec{r}') \varrho_N(\vec{r}') d\tau d\tau' + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathcal{V}(\vec{r}_i-\vec{r}_j)$$

Hier sind $\vec{r}_i, \vec{p}_i$ die Koordinaten des i-ten Elektrons und $\varrho_{el}(\vec{r})$ der Operator der Elektronendichte:

$$(7.9) \quad \varrho_{el}(\vec{r}) = - \sum_i e \delta(\vec{r}-\vec{r}_i)$$

Die Abhängigkeit des Elektronensystems von der Konfiguration der Kerne geht über $\varrho_N(\vec{r})$ in den Formalismus ein.

Der Term Φ_A in (7.3) beschreibt alle diejenigen Effekte, welche durch Austausch und Korrelation zwischen den Rumpfelektronen verschiedener Ionen entstehen. Bei den leichten Alkalimetallen ist Φ_A vernachlässigbar klein [22,69], sodaß wir es im folgenden weglassen werden.

In harmonischer Näherung entwickelt man die potentielle Energie $\Phi(\dots R \dots)$ von Gl. (7.2) bis zur zweiten Ordnung in den Auslenkungen.

$$S_{\alpha}^n := R_{\alpha}^n - g_{\alpha}^n \quad \alpha \text{ kartesische Koordinaten}$$

der Ionen bzgl. der Ruhelagen $\vec{g}$. Da die erste Ordnung aus Gründen der Kräftebilanz verschwindet, erhält man:

$$(7.10) \quad H = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} S_{\alpha}^n \Phi_{\alpha\beta}^{nm} S_{\beta}^n$$

hier sind die Kraftkonstanten $\Phi_{\alpha\beta}^{nm}$ gegeben durch

$$(7.11) \quad \Phi_{\alpha\beta}^{nm} = \frac{\partial^2}{\partial R_{\alpha}^n \partial R_{\beta}^m} \Phi(\dots R \dots) \Big|_{R=\vec{g}}$$

Die Phononen, d.h. die Anregungszustände des Phononoperators (7.10) bestimmen sich nun aus dem Gleichungssystem

$$(7.12) \quad \sum_{\beta} [D_{\alpha\beta}(q) - M \omega(q)^2 \delta_{\alpha\beta}] e_{\beta}(q) = 0$$

$D_{\alpha\beta}(q)$ bezeichnet man als dynamische Matrix und berechnet sie aus den Kraftkonstanten (7.11) gemäß

$$(7.14) \quad D_{\alpha\beta}(q) = \sum_{g_m} \Phi_{\alpha\beta}^{m0} e^{-i q \cdot \vec{g}_m}$$

Das Gleichungssystem (7.12) besitzt drei Lösungen $\omega(q, j)$, $e_{\beta}(q, j)$ aus welchen sich die Auslenkungen S_{α}^n gemäß

$$(7.15) \quad S_{\alpha}^n = \sum_q \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_q}} a(q, j) e_{\beta}(q, j) e^{i q \cdot \vec{g}^n} + \text{c.c.}$$

mit beliebigen Amplituden $a(q, j)$ zusammensetzen lassen.

Die Aufgabe der mikroskopischen Theorie der Gitterdynamik ist es, vor allem denjenigen Anteil an der Matrix $D_{\alpha\beta}(q)$, der vom System der Leitungselektronen herrührt, zu berechnen. Dazu ist es notwendig, den Grundzustand Φ_E des Elektronensystems (7.7) bis zur zweiten Ordnung in den Auslenkungen S_{α}^n der Ionen zu bestimmen. Da das Ergebnis der entsprechenden Rechnung sehr einfach ist und physikalisch ohne weiteres einleuchtet,

verzichten wir hier auf eine detaillierte Darstellung (siehe z.B. [57, 65, 70]).

Betrachten wir zunächst die Coulombwechselwirkung (7.3) zwischen den Ionen. Die entsprechenden Kraftkonstanten können in der folgenden Form geschrieben werden:

$$(7.16a) \quad \phi_{(\epsilon)}^{\alpha\beta} = F_{(\epsilon)}^{\alpha\beta} - \delta_{nm} \sum_{n'} F_{(\epsilon)}^{\alpha n'} \beta'$$

wobei $F_{(\epsilon)}^{\alpha\beta}$ gegeben ist durch

$$(7.16b) \quad F_{(\epsilon)}^{\alpha\beta} = \int [\nabla_{\alpha} S_{ion}(\vec{r}-\vec{q}_n)] v(\vec{r}-\vec{r}') [\nabla_{\beta'} S_{ion}(\vec{r}'-\vec{q}_m)] d\epsilon d\epsilon'$$

Die Wechselwirkung der Ladung am Ort $\vec{q}_m$ mit derjenigen am Ort $\vec{q}_n$ erfolgt also über die nackte Coulombwechselwirkung $v(\vec{r}-\vec{r}')$. Es läßt nun zeigen, daß bei Hinzunahme des Elektronenanteils $\Phi_E(\dots R \dots)$ in zweiter Ordnung der Auslenkungen die Coulombwechselwirkung durch die inverse DEK des Systems der Leitungselektronen abgeschirmt wird [57, 65, 70]. Wir können daher sofort schreiben

$$(7.17) \quad F^{\alpha\beta} = \int [\nabla_{\alpha} S_{ion}(\vec{r}-\vec{q}_n)] \tilde{E}'(r_1, r_1') v(r_1'-r_1'') [\nabla_{\beta''} S_{ion}(r_1''-\vec{q}_m)] d\epsilon d\epsilon' d\epsilon''$$

Die dynamische Matrix berechnet sich dann gemäß

$$(7.18) \quad D_{\alpha\beta}(\omega) = F_{\alpha\beta}(\omega) - F_{\alpha\beta}(0)$$

mit

$$(7.19) \quad F_{\alpha\beta}(\omega) = \sum_n F_{\alpha\beta}^n e^{-i\omega \cdot \vec{q}_n}$$

Es erweist sich als zweckmäßig, die Matrix $F_{\alpha\beta}(\omega)$ durch die in (5.1) definierte q -abhängige DEK $\epsilon_q(r_1, r_1')$ auszudrücken. Wir schreiben also

$$(7.20) \quad \epsilon(\vec{r}_1, \vec{r}_1') = \sum_q \epsilon_q(\vec{r}_1, \vec{r}_1') \quad \text{mit} \quad \epsilon_q(r_1, r_1') = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{g}} \epsilon(\vec{r}-\vec{q}, \vec{r}')$$

und definieren die inverse Matrix durch

$$(7.21) \quad \int_V \tilde{\epsilon}_\eta^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \epsilon_\eta(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') d\tau' = \delta_\eta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'')$$

Hier ist

$$(7.22) \quad \delta_\eta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} e^{i(\eta + \vec{k}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{g}} \delta(\vec{r} - \vec{r}' + \vec{g})$$

der Einheitsoperator im Raum der Blochfunktionen zum Wellenvektor $\mathbf{q}$:

$$(7.23) \quad \int_V \phi_\eta(\vec{r}) \delta_\eta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\tau = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{g}} \varphi_\eta(\mathbf{r}' - \vec{g}) = \varphi_\eta(\mathbf{r}')$$

Setzen wir nun $\tilde{\epsilon}_\eta^{-1}$ in (7.17/19) ein, so erhalten wir

$$(7.24) \quad F_{\alpha\beta}(\eta) = N \int [\nabla_\alpha S_{ion}(\vec{r})] \tilde{\epsilon}_\eta^{-1}(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r}' - \mathbf{r}'') [\nabla_\beta'' S_{ion}(\mathbf{r}'')] d\tau d\tau' d\tau''$$

Definieren wir

$$(7.25) \quad S_{ion}^{(\alpha)}(\vec{r}) := \nabla_\alpha S_{ion}^{(\alpha)}(\vec{r})$$

so können wir (7.24) unter Weglassung aller Integrationsvariablen in der folgenden formalen Schreibweise darstellen:

$$(7.26) \quad F_{\alpha\beta}(\eta) = N S_{ion}^{(\alpha)} \cdot \tilde{\epsilon}_\eta^{-1} \cdot v \cdot S_{ion}^{(\beta)}$$

Eine modifizierte Darstellung ergibt sich, wenn wir die nackte Elektron-Ion-Wechselwirkung (7.6) einführen und berücksichtigen, daß in der Relation

$$\int v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla_\alpha S_{ion}(\mathbf{r}') d\tau' = \int \nabla_\alpha' [v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') S_{ion}(\mathbf{r}')] d\tau' + \nabla_\alpha \int v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') S_{ion}(\mathbf{r}') d\tau'$$

der erste Term verschwindet, da er sich in ein Integral über die Oberfläche des Makroblocks V verwandeln läßt (man beachte, daß alle physikalischen Größen periodischen Randbedingungen in V unterliegen). Wir erhalten deshalb:

$$(7.27) \quad F_{\alpha\beta}(\eta) = N V_{ion}^{(\alpha)} \cdot v^{-1} \cdot \tilde{\epsilon}_\eta^{-1} \cdot V_{ion}^{(\beta)}$$

Dabei ist analog zu (7.23) $V_{ion}^{(a)}$ definiert gemäß

$$V_{ion}^{(a)}(\vec{r}) = \nabla_a V_{ion}(\vec{r})$$

Außerdem möge ψ^{-1} die Integralgleichung

$$(7.28) \quad \int \psi^{-1}(\vec{r}-\vec{r}') \psi(\vec{r}'-\vec{r}'') d\vec{r}' = \delta(\vec{r}-\vec{r}'')$$

lösen.

Man beachte, daß die Gl. (7.24) und (7.26) den Einfluß des Elektronensystems im Rahmen der harmonischen, adiabatischen Näherung exakt beschreibt. Es lassen sich daher alle in der Literatur angegebenen Formulierungen auf diese beiden Gleichungen zurückführen.

7.2 DARSTELLUNG DURCH EBENE WELLEN

Besonders einfach läßt sich die dynamische Matrix darstellen, wenn man alle in (7.24) auftretenden Größen nach ebenen Wellen entwickelt.

$$(7.29) \quad S_{ion}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}+\vec{R}} S_{ion}(\vec{k}+\vec{R}) e^{i(\vec{k}+\vec{R}) \cdot \vec{r}}$$

$$(7.30) \quad \psi(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{R}+\vec{k}} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k}+\vec{R}|^2} e^{i(\vec{k}+\vec{R}) \cdot \vec{r}}$$

$$(7.31) \quad \mathcal{E}_{\vec{q}}^{-1}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{Q}, \vec{Q}'} e^{i(\vec{q}+\vec{Q}) \cdot \vec{r}} \mathcal{E}^{-1}(\vec{q}+\vec{Q}, \vec{q}+\vec{Q}') e^{-i(\vec{q}+\vec{Q}') \cdot \vec{r}'}$$

Es ergibt sich dann aus (7.24)

$$(7.32) \quad F_{\vec{q}\beta}(\eta) = \frac{4\pi e^2}{V_2} \sum_{\vec{Q}, \vec{Q}'} \frac{(\vec{q}+\vec{Q})_\beta}{|\vec{q}+\vec{Q}|} S_{im}(\vec{q}+\vec{Q}) \left\{ \mathcal{E}^{-1}(\vec{q}+\vec{Q}, \vec{q}+\vec{Q}') \frac{|\vec{q}+\vec{Q}|}{|\vec{q}+\vec{Q}'|} \right\} S_{ion}(\vec{q}+\vec{Q}') \frac{(\vec{q}+\vec{Q}')_\beta}{|\vec{q}+\vec{Q}'|}$$

In der geschweiften Klammer erscheint gerade die in Kap. 4.4 definierte, in $\vec{Q}$ und $\vec{Q}'$ symmetrische Matrix

$$(7.33) \quad \kappa^{-1}(\vec{q}+\vec{Q}, \vec{q}+\vec{Q}') = \frac{|\vec{q}+\vec{Q}|}{|\vec{q}+\vec{Q}'|} \mathcal{E}^{-1}(\vec{q}+\vec{Q}, \vec{q}+\vec{Q}')$$

Bei genauerer Untersuchung der in (7.32) auftretenden Q-Summen stellt man fest, daß diese ^{für}divergieren, da die DEK große Q und Q' gegen die Einheitsmatrix strebt. Dies kommt daher, daß (7.32) den Anteil der nackten Ion-Ion-Wechselwirkung enthält, der nur mit Hilfe des Ewaldverfahrens [68] zu berechnen ist. Wir dürfen daher die ebenen Wellenentwicklung der dynamischen Matrix nur für den Anteil der Elektronen benutzen. Dieser ist dann gegeben durch

$$(7.34) \quad F_{\alpha\beta}^{(E)}(\eta) = \frac{4\pi e^2}{V_0} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{q}')_\alpha}{|\mathbf{q} + \mathbf{q}'|} \rho_{ion}(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \left\{ \tilde{\kappa}'(\mathbf{q} + \mathbf{q}', \mathbf{q} + \mathbf{q}') - \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \right\} S_{ion}(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{q}')_\beta}{|\mathbf{q} + \mathbf{q}'|}$$

Man beachte, daß bei $F_{\alpha\beta}^{(E)}$ die Terme mit $\mathbf{q}, \mathbf{q}' = 0$ aus Gründen der Ladungsneutralität weggelassen werden.

Ob die Gleichung (7.34) zur numerischen Berechnung der Phononfrequenzen benutzt werden kann, hängt davon ab, wie schnell die Gittersummen konvergieren. Da (7.34) einer Entwicklung des nackten Elektron-Ion-Potentials nach ebenen Wellen entspricht, kann man Bedenken hinsichtlich einer guten Konvergenz der Q-Summen haben. In der Tat ergaben sich bei unseren Rechnungen bei Lithium, daß bei einer genauen Rechnung die Fourierrestsummen genau analysiert werden müssen. Im nächsten Paragraphen werden wir daher zeigen, wie man die Größenordnung einer solchen Restsumme mit Hilfe von "Summenregeln" abschätzen kann.

7.3 SUMMENREGELN

Pick et al. [65] haben eine Operatoridentität angegeben, welche zu Aussagen über die Nichtdiagonalelemente der DEK bei $\mathbf{q}=0$ herangezogen werden kann. Diese Operatoridentität lautet folgendermaßen:

Sei O_r ein Operator, welcher auf die Ortsvariable $\mathbf{r}$ wirkt, mit den beiden Eigenschaften

$$(7.36) \quad [O_r, \Delta_r] = 0$$

und

$$(7.37) \quad O_{\vec{r}} g(|\vec{r}-\vec{r}'|) = - O_{\vec{r}'} g(|\vec{r}-\vec{r}'|)$$

für jede Funktion $g(|\vec{r}|)$. Dann gilt für eine beliebige Funktion $f(\vec{r})$ die folgende Gleichung:

$$(7.38) \quad \sum_n \int f(\vec{r}) D(\vec{r}, \vec{r}') [O_{g_n}, V_N(\vec{r}')] d\vec{r} d\vec{r}' + \int \rho_{el}(\vec{r}) [O_{\vec{r}}, f(\vec{r})] d\vec{r} = 0$$

Hier ist $\rho_{el}(\vec{r})$ die Elektronenladungsdichte für den Grundzustand des Elektronensystems, $V_N(\vec{r})$ das Potential der Ionen:

$$(7.39) \quad V_N(\vec{r}) = \int v(\vec{r}-\vec{r}') \rho_N(\vec{r}') d\vec{r}' = \sum_n \int v(\vec{r}-\vec{r}') \rho_{ion}(\vec{r}'-g_n) d\vec{r}'$$

und $D(\vec{r}, \vec{r}')$ die gemäß

$$(7.40) \quad \varepsilon^{-1} = 1 - v \cdot D$$

definierte reduzierbare Polarisation des Elektronensystems. Alle Gitterorte sind in (7.38) an den Ruhelagen zu nehmen.

Durch die Wahl geeigneter Funktionen $f(\vec{r})$ und Operatoren $O_{\vec{r}}$ waren Pick et al. [65] in der Lage, die in der Bornschen Gitterdynamik [68] postulierten Invarianzeigenschaften der Kraftkonstanten (7.11) exakt zu beweisen. Insbesondere die Translationsinvarianz

$$(7.41) \quad \sum_m \Phi_{\alpha\beta}^{nm} = 0,$$

welche bei der Ableitung von (7.17) verwendet wird, läßt sich sofort aus (7.38) folgern, wenn man

$$(7.42) \quad f(\vec{r}) = \nabla_{g_n} V_N(\vec{r}) \quad \text{und} \quad O_{\vec{r}} = \nabla_{\vec{r}}$$

substituiert.* Setzt man hingegen

$$(7.43) \quad f(\vec{r}) = \delta(\vec{r}-\vec{r}_A) \quad \text{und} \quad O_{\vec{r}} = \nabla_{\vec{r}}$$

* Zur Ableitung von (7.41) siehe auch [76, 84].

in (7.38) ein, so erhält man offenbar die allgemeinste Summenregel in der Klasse derjenigen Summenregeln, die durch $\mathcal{O}\vec{r} = \nabla\vec{r}$ charakterisiert sind. Eine kurze Rechnung liefert uns das einfache Ergebnis:

$$(7.44) \quad \nabla_{\alpha} \rho_{el}(\vec{r}) = - \int D(\vec{r}, \vec{r}') \nabla_{\alpha}' V_N(\vec{r}') d\tau'$$

In formaler Schreibweise:

$$(7.45) \quad \rho_{el}^{(\alpha)} = - D \cdot V_N^{(\alpha)} = \psi^{-1}(\varepsilon^{-1} 1) V_N^{(\alpha)}$$

Der Index (α) bedeutet hier wieder Differentiation nach r_{α} . Die Beziehung (7.45) läßt sich auch unmittelbar aus der physikalischen Anschauung heraus ableiten [76, 84]. Dazu betrachten wir die Ladungsdichte der Elektronen als Funktion der Kernkoordinaten:

$$\rho(\vec{r} | \dots \vec{R} \dots)$$

Da es keinen Unterschied in der Elektronendichte geben darf, wenn man einerseits alle Gitterorte um denselben Betrag $\vec{S}$ verschiebt und andererseits den Beobachtungspunkt von $\vec{r}$ nach $\vec{r}-\vec{S}$ verlegt, kann man die folgende Gleichung postulieren:

$$(7.46) \quad \rho(\vec{r} | \dots \vec{q} + \vec{S} \dots) = \rho(\vec{r} - \vec{S} | \dots \vec{q} \dots)$$

Natürlich ist diese Gleichung nur für die Ruhelage der Kernbausteine richtig. Im Grenzwert $\vec{S} \rightarrow 0$ bedeutet die Substitution $\vec{q} \rightarrow \vec{q} + \vec{S}$ im Hamiltonoperator (7.8) ein zusätzliches äußeres Störpotential von der Größe

$$(7.47) \quad \delta V_N(\vec{r}) = - \vec{S} \cdot \vec{\nabla} V_N(\vec{r}),$$

welches vom Elektronensystem abgeschirmt wird und deshalb die zusätzliche Elektronenladungsdichte

$$(7.48) \quad \delta \rho_{el}(\vec{r}) = - \int D(\vec{r}, \vec{r}') \delta V_N(\vec{r}') d\tau'$$

induziert. Andererseits muß wegen (7.46) diese induzierte Ladungsdichte gleich

$$(7.49) \quad - \vec{S} \cdot \vec{\nabla} \varphi_{el}(\vec{r}, \dots \vec{q} \dots)$$

sein. Es folgt damit sofort die Gleichung (7.45).

Geht man in (7.45) zur Fourierdarstellung über, so erhält man für $Q \neq 0$:

$$(7.50) \quad \varphi_{el}(Q) \frac{Q_\alpha}{|Q|} = \sum_{Q' \neq 0} \{ \tilde{\epsilon}'(Q, Q') - \delta_{QQ'} \} \frac{Q'_\alpha}{|Q'|} \varphi_{im}(Q')$$

oder bei Verwendung von κ aus Gleichung (7.33):

$$(7.51) \quad \varphi_{el}(Q) \frac{Q_\alpha}{|Q|} = \sum_{Q' \neq 0} \{ \kappa'(Q, Q') - \delta_{QQ'} \} \frac{Q'_\alpha}{|Q'|} \varphi_{im}(Q')$$

Für $Q=0$ hat man auf der linken Seite von (7.50) den Wert Null einzusetzen. Dies ist eine Konsequenz der Ladungsneutralität des Kristalls.

Vergleicht man (7.51) mit (7.34) für $\sigma_1=0$, so kann man schreiben:

$$(7.52) \quad F_{\alpha\beta}^E(0) = \frac{4\pi e^2}{V_0} \sum_{Q \neq 0} \frac{Q_\alpha}{|Q|} \varphi_{im}(Q) \varphi_{el}(Q) \frac{Q_\beta}{|Q|}$$

Diese Gleichung kann man dazu benutzen, die Konvergenz der Q-Summen in der dynamischen Matrix abzuschätzen (siehe Kap. 8).

7.4 DIE NÄHERUNG VON VOSKO ET AL.

Die numerische Berechnung der Phononfrequenz mit Hilfe der Darstellung (7.34) ist bisher bei Metallen nicht versucht worden, da die Bestimmung der inversen DEK unter Einschluß der lokalen Feldkorrekturen selbst in RPA - Näherung sehr aufwendig ist. Die meisten Untersuchungen (siehe z.B. [15 - 22]) verwenden allerdings eine Darstellung, welche sehr große formale Ähnlichkeit mit (7.34) besitzt. Und zwar erscheint an Stelle der DEK-Matrix die diagonale DEK des freien Elektronengases und anstelle des 'wahren' Ionenformfaktors $S_{ion}(p)$ ein Pseudoionformfaktor $S_{ps}(p)$, der eine völlig verschiedene p -Abhängigkeit besitzt. Während $S_{ion}(p)$ für $p \rightarrow 0$ gleich der effektiven Ionenladung ist und für $p \rightarrow \infty$ monoton auf den Wert der nackten Kernladung ansteigt (bei Lithium z.B. von 1 bis 3), fällt $S_{ps}(p)$ im allgemeinen noch innerhalb der 1. BZ auf Null ab, um erst bei größeren Werten bei p wieder anzusteigen. Dies erklärt sich dadurch, daß $S_{ps}(p)$ mit Hilfe der Pseudopotentialmethode berechnet wird und daher der Formfaktor eines Pseudopotentials ist, bei dem die $1/r$ - Singularität in der Nähe der Kerne weitgehend eliminiert ist. Aus der Tatsache, daß Pseudopotentialrechnungen bei Verwendung der diagonalen DEK des freien Elektronengases gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen liefern (siehe z. B. [15 - 22]), könnte man den Schluß ziehen, daß lokale Feldkorrekturen in der inversen, mikroskopischen DEK bei den einfachen Metallen vernachlässigbar seien. Dieser Schluß ist nach unserer Auffassung nur dann richtig, wenn man die DEK-Matrix mit Hilfe von Pseudowellenfunktionen berechnet, welche nicht - wie die wahren Wellenfunktionen - auf Grund von Orthogonalitätseffekten einen langsam abfallenden Schwanz von höheren Fourierkoeffizienten besitzen.* Die Orthogonalitätseffekte werden nämlich bei Pseudopotentialrechnungen im Pseudoionformfaktor berücksichtigt. Wir wollen das im folgenden etwas genauer betrachten und zeigen, wie man von der Darstellung (7.34) der dynamischen Matrix durch nicht diagonale DEK und

* Zur Diskussion der DEK in der Pseudopotentialnäherung siehe auch [85].

wahren Ionformfaktor zu der in der Pseudopotentialmethode verwendeten Darstellung durch diagonale DEK und Pseudoionformfaktor gelangt.

Wir gehen aus von der exakten Darstellung (7.26) der dynamischen Matrix im Ortsraum und führen eine näherungsweise Inversion der DEK $\epsilon_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ im Rahmen der RPA-Näherung durch. Dazu schreiben wir ϵ_{α} symbolisch in der Form

$$(7.53) \quad \epsilon_{\alpha} = \delta_{\alpha} - v \cdot P_{\alpha}$$

P_{α} ist dabei in RPA-Näherung gegeben durch (siehe (7.20/22) und (4.7)) :

$$(7.54) \quad P_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{n, n', k} 2 \frac{f_{n, k+\alpha} - f_{n, k}}{E_{n, k+\alpha} - E_{n, k}} S_{k+\alpha, k}^{nn'}(\mathbf{r}) S_{n+\alpha, n}^{nn'}(\mathbf{r}')^*$$

mit

$$(7.55) \quad S_{k+\alpha, k}^{nn'}(\mathbf{r}) = \phi_{n, k+\alpha}(\mathbf{r}) \phi_{n', k}(\mathbf{r})^*$$

Die inverse DEK ϵ_{α}^{-1} schreiben wir formal in Form der geometrischen Reihe:

$$(7.56) \quad \epsilon_{\alpha}^{-1} = \delta_{\alpha} + v P_{\alpha} + v P_{\alpha} v P_{\alpha} + \dots$$

d.h.

$$(7.57) \quad v^{-1} [\epsilon_{\alpha}^{-1} - \delta_{\alpha}] = P_{\alpha} + P_{\alpha} v P_{\alpha} + P_{\alpha} v P_{\alpha} v P_{\alpha} + \dots$$

Die Aufsummation dieser Reihe läßt sich unter der folgenden Näherung durchführen:

$$(7.59) \quad \langle n, k+\alpha, u, k' | v | m, k'+\alpha, u', k \rangle = \int S_{k+\alpha, k}^{nn'}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') S_{k'+\alpha, k'}^{m'm'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

$\approx \delta_{nm} \delta_{n'm'} \delta_{nn'}(q)$

Diese Gleichung bedeutet, daß die Matrixelemente der Coulombwechselwirkung näherungsweise diagonal in den Bandindizes und unabhängig von den Blochvektoren k und k' sein sollen.

$g_{nn'}(\eta)$ sei dabei durch die entsprechenden Diagonalelemente definiert. Sei nun weiter:

$$(7.61) \quad \lambda_{k+\eta, k}^{nn'} = 2 \frac{f_{n, k+\eta} - f_{n', k}}{E_{n, k+\eta} - E_{n', k}}$$

so ergeben sich die höheren Terme in der Entwicklung (7.57) wegen (7.59) zu:

$$(7.62) \quad P_\eta \nu P_\eta + P_\eta \nu P_\eta \nu P_\eta + \dots \approx \sum_{n, n'} \sum_{k, k'} g_{k+\eta, k}^{nn'}(\vec{r}) \lambda_{k+\eta, k}^{nn'} g_{nn'}(\eta) \\ \times \left\{ 1 + g_{nn'} \sum_{k'} \lambda_{k'+\eta, k'}^{nn'} + \dots \right\} \lambda_{k'+\eta, k'}^{nn'} g_{k'+\eta, k'}^{nn'}(\vec{r}')$$

In der geschweiften Klammer ^{steht} nun wieder eine geometrische Reihe, die sich aufsummieren läßt. Man erhält also insgesamt aus (7.57)

$$(7.63) \quad v^{-1} [\tilde{\epsilon}_\eta^{-1} - \delta_\eta] = P_\eta + \sum_{n, n'} \sum_{k, k'} g_{k+\eta, k}^{nn'}(\vec{r}) \frac{\lambda_{k+\eta, k}^{nn'} g_{nn'}(\eta)}{1 - \sum_{k''} g_{nn'}(\eta) \lambda_{k'+\eta, k''}^{nn'}} g_{k'+\eta, k'}^{nn'}(\vec{r}')$$

Wir setzen nun diese Darstellung in die dynamische Matrix (7.27) ein. Dabei interessiert uns aber nur der elektronische Anteil

$$(7.64) \quad F_{\alpha\beta}^{(E)}(\eta) = N V_{ion}^{(\alpha)} v^{-1} [\tilde{\epsilon}_\eta^{-1} - \delta_\eta] V_{ion}^{(\beta)}$$

Mit dem nackten Elektron-Ion -Matrixelement

$$(7.65) \quad \langle n, k+\eta | V_{ion}^{(\alpha)} | n', k \rangle = \int V_{ion}^{(\alpha)}(\vec{r}) g_{k+\eta, k}^{nn'}(\vec{r}) d\tau$$

erhält man

$$(7.66) \quad F_{\alpha\beta}^{(E)}(\eta) = N \sum_{n, n'} \langle n, k+\eta | V_{ion}^{(\alpha)} | n', k \rangle^* \lambda_{k+\eta, k}^{nn'} g_{nn'}(\eta) \frac{\lambda_{k'+\eta, k'}^{nn'}}{1 - \sum_{k''} g_{nn'}(\eta) \lambda_{k'+\eta, k''}^{nn'}} \langle n, k'+\eta | V_{ion}^{(\beta)} | n', k' \rangle$$

Diese Gleichung stellt eine Verallgemeinerung der von Vosko et al. [71] mit Hilfe einer Graphenanalyse gewonnenen Darstellung dar und bildet zusammen mit der Pseudopotentialmethode [72, 85] die Grundlage der meisten bisher veröffentlichten Arbeiten über die Berechnung der Phononspektren der einfachen Metalle (für Lithium siehe z.B. [15-22]). Die Verallgemeinerung besteht vor allem darin, daß in (7.66) die Blochfunktionen mit dem Bandindex n abgezählt werden, während Vosko et al. die Wellenfunktionen im ausgedehnten Zonenschema darstellen.

Um den Zusammenhang mit der Pseudopotentialformulierung herzustellen, transformieren wir die Gl. (7.65) in das ausgedehnte Zonenschema. Wir benutzen dabei die folgenden formalen Substitutionen

$$\langle n\mathbf{k}+\mathbf{q} | V_{ion}^{(d)} | n'\mathbf{k} \rangle \rightarrow \langle \mathbf{k}+\mathbf{q}+\bar{\mathbf{R}}_n | V_{ion}^{(d)} | \mathbf{k}+\bar{\mathbf{R}}_n \rangle$$

$$\lambda_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}^{nn'} \rightarrow \lambda(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\bar{\mathbf{R}}_n, \mathbf{k}+\bar{\mathbf{R}}_n)$$

Für $g_{nn'}(\mathbf{q})$ nehmen wir denjenigen Wert, der sich aus dem Integral (7.59) unter Verwendung von ebenen Wellen ergeben würde. Man erhält dann:

$$(7.67) \quad g_{nn'}(\mathbf{q}) \Leftrightarrow \sum_{\mathbf{Q}} \frac{1}{V} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}+\mathbf{Q}|^2} \langle n\mathbf{k}+\mathbf{q} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{Q})\mathbf{r}} | n'\mathbf{k} \rangle \langle n'\mathbf{k}+\mathbf{q} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{Q})\mathbf{r}} | n\mathbf{k} \rangle$$

$$\approx \frac{1}{V} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}+\bar{\mathbf{R}}_n-\bar{\mathbf{R}}_{n'}|^2} = : \mathcal{V}(\mathbf{q}+\bar{\mathbf{R}}_n-\bar{\mathbf{R}}_{n'})$$

Weiter nehmen wir an, wir hätten es nur mit einem einwertigen Metall zu tun, sodaß wir ohne weiteres $\bar{\mathbf{R}}_{n'}=0$ setzen können. Dann erhalten wir das von Vosko et al. abgeleitete Ergebnis.

$$(7.68) \quad F_{\alpha\beta}^{(E)}(\mathbf{q}) = N \sum_{n,\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}+\mathbf{q}+\bar{\mathbf{R}}_n | V_{ion}^{(\alpha)} | \mathbf{k} \rangle^* \lambda(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\bar{\mathbf{R}}_n, \mathbf{k}) \langle \mathbf{k}+\mathbf{q}+\bar{\mathbf{R}}_n | V_{ion}^{(\beta)} | \mathbf{k} \rangle$$

$$+ \sum_{n,\mathbf{k},\mathbf{k}'} \langle \mathbf{k}+\mathbf{q}+\bar{\mathbf{R}}_n | V_{ion}^{(\alpha)} | \mathbf{k} \rangle^* \lambda(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\bar{\mathbf{R}}_n, \mathbf{k}) \frac{N \mathcal{V}(\mathbf{q}+\bar{\mathbf{R}}_n)}{\epsilon_0(\mathbf{q}+\bar{\mathbf{R}}_n)} \lambda(\mathbf{k}'+\mathbf{q}+\bar{\mathbf{R}}_n, \mathbf{k}')$$

$$\cdot \langle \mathbf{k}'+\mathbf{q}+\bar{\mathbf{R}}_n | V_{ion}^{(\beta)} | \mathbf{k}' \rangle$$

Hier ist

$$\epsilon_0(\eta + R) = 1 - v(\eta + R) \sum_{k''} \lambda(k'' \eta + R, k'')$$

die DEK in diagonalen Elektronengasnäherung, wobei allerdings die exakten Blochenergien einzusetzen sind.

Die Gl. (7.68) ist bisher nur im Rahmen der Pseudopotentialmethode bzw. in 1-OPW-Näherung ausgewertet worden, da nur dann die k -Integrationen weitgehend analytisch durchgeführt werden können. Man beachte, daß auch in dieser Darstellung der dynamischen Matrix über reziproke Gittervektoren summiert wird. Eine typische Anzahl von Summanden ist dabei 500 - 1000. Im Gegensatz zur Darstellung (7.34) handelt es sich aber hier effektiv um eine Summe über Bänder und die große Zahl der Summanden deutet an, daß sehr viele hochangeregte Bänder für genaue Rechnungen benötigt werden.* Allerdings zeigt es sich bei den aktuellen Rechnungen, daß die Hauptbeiträge der Summe vom Bereich $|\eta + R| \leq 3k_F$ herrühren (bei Lithium z.B. ca. 20 Gittervektoren), sodaß bei größeren Rechnungen die sehr hohen Bänder vernachlässigt werden können. Der Vorteil der obigen Darstellung ist, daß anstelle der langsam abfallenden Fourierkoeffizienten des nackten Elektron-Ion-Potentials dessen Blochmatrixelemente eingehen, bei welchen die $\frac{1}{r}$ -Singularität des Potentials durch die Oszillationen der Wellenfunktionen in Kernnähe weitgehend unwirksam gemacht wird. Bei der Pseudopotentialmethode kommt dieser Sachverhalt darin zum Ausdruck, daß man statt des wahren Blochmatrixelements das entsprechende Pseudomatrixelement berechnet [73]

$$(7.69) \quad \langle k' | V_{ion}^0 | k \rangle_{Bloch} = \langle k' | W_{pseudo}^0 | k \rangle_{pseudo}$$

Sehr oft verwendet man in der Pseudopotentialmethode lokale Pseudopotentiale. Dann hängt nämlich das Elektron-Ion-Matrixelement (7.69) nur von der Differenz $k' - k$ ab. Setzt man also

* Es könnte allerdings auch sein, daß die große Zahl von Bändern nur deshalb benötigt wird, weil die Wellenfunktionen durch die Pseudopotential- bzw. die 1-OPW-Methode nur ungenügend wiedergegeben werden.

näherungsweise

$$(7.69a) \quad \langle k + q + \bar{k}_n | V_{ion} | k \rangle \approx \frac{4\pi e^2}{V} \frac{(q + \bar{k}_n)_z}{|q + \bar{k}_n|^2} S_{ps}(q + \bar{k}_n)$$

mit einem Pseudoionformfaktor, so ergibt sich aus (7.68)

$$(7.70) \quad F_{\alpha\beta}^{(E)}(q) = \frac{4\pi e^2}{V_k} \sum_{\bar{k}_n} \frac{(q + \bar{k}_n)_z}{|q + \bar{k}_n|} S_{ps}(q + \bar{k}_n) \left\{ \frac{1}{\epsilon_0(q + \bar{k}_n)} - 1 \right\} S_{ps}(q + \bar{k}_n) \frac{(q + \bar{k}_n)_\beta}{|q + \bar{k}_n|}$$

Beim Vergleich mit (7.34) stellen wir fest, daß anstelle von nichtdiagonaler DEK-Matrix $\tilde{E}(q, q, q, q')$ und wahren Formfaktor $S_{ion}(q, q)$ in (7.70) eine diagonale DEK $1/\epsilon_0(q + \bar{k}_n)$ und Pseudoformfaktor $S_{ps}(q + \bar{k}_n)$ auftritt. Außerdem bedeutet die Summe über reziproke Gittervektoren nun eine Summe über Bänder. Die Tatsache, daß Gl. (7.70) aus (7.34) mit Hilfe der näherungsweisen Inversion der wahren DEK (siehe 7.63) abgeleitet wurde, deutet an, daß in (7.70) die DEK nur deshalb in diagonalen Näherung auftritt, weil die durch $\epsilon_0(q, q)$ nicht erfaßten Effekte, insbesondere die Nichtdiagonalelemente der wahren DEK-Matrix, näherungsweise im Pseudoionformfaktor berücksichtigt sind.

7.5 ANDERE DARSTELLUNGEN

Bross [74] hat mit Hilfe der Methode der kanonischen Transformationen eine Darstellung der dynamischen Matrix durch Blochmatrixelemente des nackten bzw. abgeschirmten Elektron-Ion-Potentials angegeben, welche der grundlegenden Gleichung (7.27) äquivalent ist, wenn man die DEK $\tilde{E}_q$ im Rahmen der zeitabhängigen Hartree-Fock-Näherung berechnet. Unter Benutzung der Identität*

$$(7.71) \quad \tilde{E}_q^{-1} \delta_q = (\delta_q - \epsilon_q) \tilde{E}_q^{-1} = \psi P_q \tilde{E}_q^{-1}$$

ergibt sich nämlich aus (7.27)

* Zur formalen Schreibweise siehe Gl. (7.24/26)

$$(7.72) \quad F_{\alpha\beta}^{(\epsilon)}(\eta) = N \cdot V_{ion}^{(\alpha)} \cdot P_{\eta} \cdot \epsilon_{\eta}^{-1} \cdot V_{ion}^{(\beta)}$$

Definiert man hier das abgeschirmte Elektron-Ion-Potential durch

$$(7.73) \quad V_{eff,\eta}^{(\alpha)} := \epsilon_{\eta}^{-1} \cdot V_{ion}^{(\alpha)}$$

und setzt die Darstellung (7.54) für die Polarisierung P_{η} ein, so erhält man [74]:

$$(7.74) \quad F_{\alpha\beta}^{(\epsilon)}(\eta) = N \sum_{n,n',k} \frac{f_{n'k+\eta} - f_{nk}}{E_{n'k+\eta} - E_{nk}} \langle n'k | V_{ion}^{(\alpha)} | n'k+\eta \rangle \langle n'k+\eta | V_{eff}^{(\beta)} | n'k \rangle$$

Das Abschirmproblem (7.73) wird dabei in Form der folgenden Integralgleichung geschrieben:

$$(7.75) \quad V_{ion}^{(\alpha)} = \epsilon_{\eta} \cdot V_{eff,\eta}^{(\alpha)} = (\delta_{\eta} - \nu P_{\eta}) \cdot V_{eff,\eta}^{(\alpha)} = V_{eff,\eta}^{(\alpha)} - \nu P_{\eta} V_{eff,\eta}^{(\alpha)}$$

Man beachte, daß $V_{eff,\eta}$ die Projektion von V_{eff} auf den Raum der Blochfunktionen zum Wellenvektor q bedeutet.

In RPA-Näherung für ϵ_{η} ergibt sich mit (7.54) in der Blochdarstellung:

$$(7.76) \quad \begin{aligned} \langle n'k+\eta | V_{ion}^{(\alpha)} | n'k \rangle &= \langle n'k+\eta | V_{eff}^{(\alpha)} | n'k \rangle \\ - 2 \sum_{m,m',k'} \frac{f_{m'k'+\eta} - f_{mk}}{E_{m'k'+\eta} - E_{mk}} &\langle n'k+\eta, m'k' | \nu | m'k'+\eta, n'k \rangle \langle m'k'+\eta | V_{eff}^{(\alpha)} | m'k' \rangle \end{aligned}$$

Hier ist das Matrixelement der Coulombwechselwirkung wieder durch (7.59) gegeben und läßt sich berechnen gemäß:

$$(7.77) \quad \begin{aligned} \langle n'k+\eta, m'k' | \nu | m'k'+\eta, n'k \rangle &= \\ \sum_{\vec{R}} \nu(\eta+\vec{R}) \langle n'k+\eta | e^{i(\eta+\vec{R}) \cdot \vec{r}} | n'k \rangle \langle m'k' | e^{-i(\eta+\vec{R}) \cdot \vec{r}} | m'k'+\eta \rangle \end{aligned}$$

Man beachte, daß die Integralgleichungen (7.75) und (7.76) zunächst nur dann äquivalent sind, wenn man in allen vorkommen-

den Größen über den vollständigen Satz der Blochfunktionen summiert.

Es stellt sich hier die Frage, ob die Lösung der Integralgleichung (7.76) im Raum von endlich vielen Blochfunktionen (z.B. die in dieser Arbeit berücksichtigten 4 Leitungsbänder von Lithium) - zusammen mit (7.74) - andere Werte für die Phononfrequenzen liefert, als bei Verwendung derselben Blochfunktionen in der Darstellung der dynamischen Matrix durch Gl. (7.27). Dies ist nach unserer Auffassung nicht der Fall, wie unsere Überlegungen in Anhang 2 zeigen.

Die Lösung der Integralgleichung (7.76) ist bisher nur im Grenzwert $q \rightarrow 0$ zur Berechnung des elektrischen Widerstands [175] und der elastischen Konstanten von Natrium [76] versucht worden. Ein Vorteil dieser Darstellung wird darin gesehen, daß - wie bei der Darstellung von Vosko et al. - alle relevanten Größen nur durch Blochmatrixelemente ausgedrückt sind, sodaß die Konvergenz von Fouriersummen kein Problem ist. Als Nachteil muß allerdings die komplizierte Form (7.76) des Abschirmproblems angesehen werden, dessen Lösung bisher noch nicht - unter Umgehung einer Fouriertransformation - in einfacher Weise gefunden wurde.

Eine neue Darstellung haben in jüngster Zeit Moore et al. [11] vorgeschlagen. Dabei werden die Vorteile der Fourierdarstellung (Möglichkeit, das Abschirmproblem in einfacher Weise zu lösen) in günstiger Weise mit den Vorteilen der Blochdarstellung (kein Problem mit Fouriersummen) verknüpft. Moore et al. benutzen zur Berechnung des abgeschirmten Elektron-Ion-Matrixelements die zu (7.71) analoge Beziehung

$$(7.78) \quad \tilde{\epsilon}_q^{-1} = \delta_q + \tilde{\epsilon}_q^{-1} (\delta_q - \epsilon_q) = \delta_q + \tilde{\epsilon}_q^{-1} v P_q$$

d.h. in der Blochdarstellung

$$(7.79) \quad \langle n, k+q | V_{eff}^{(d)} | n', k \rangle = \langle n, k+q | V_{ion}^{\alpha} | n', k \rangle + \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \langle n, k+q | e^{i(q+\alpha) \cdot r} | n', k \rangle \tilde{\epsilon}^{-1}(q+\alpha, q+\alpha') F_{\alpha}(q+\alpha')$$

mit

$$(7.80) \quad F_{\alpha}(\eta+Q') = N \chi(\eta+Q') \sum_{k', n, m'} \langle n | k' + \eta | e^{i(\eta+Q') \cdot r} | m' k' \rangle \frac{f_{m' k' + \eta} - f_{m' k'}}{E_{m' k' + \eta} - E_{m' k'}} \\ \times \langle m' k' + \eta | V_{ion}^{(d)} | n' k' \rangle$$

Setzt man dies in die dynamische Matrix (7.74) ein, so ergibt sich:

$$(7.81) \quad F_{\alpha\beta}^{(E)}(\eta) = N \sum_{n, n', k} \frac{1}{2} \frac{f_{n' k + \eta} - f_{n' k}}{E_{n' k + \eta} - E_{n' k}} \langle n' k + \eta | V_{ion}^{(d)} | n' k \rangle^* \\ \times \langle n' k + \eta | V_{ion}^{\beta} | n' k \rangle + \sum_{Q, Q'} \frac{1}{N \chi(\eta+Q)} F_{\alpha}(\eta+Q)^* \varepsilon(\eta+Q, \eta+Q') F_{\beta}(\eta+Q')$$

Diese Form hat sehr große Ähnlichkeit mit der Näherung von Vosko et al. [71] und geht in jene über (s. Gl. (7.66)), wenn man die inverse DEK und die e^{iQr} -Matrizelemente diagonal bzw. durch ebene Wellen approximiert. Da die lokalen Feldkorrekturen bereits zum größten Teil in den Blochmatrizelementen von berücksichtigt sind, kann man bereits mit sehr groben Näherungen für die inverse DEK über die Theorie von Vosko und über die gewöhnliche Pseudopotentialmethode hinausgehen [12] .

8. DIE PHONONFREQUENZEN VON LITHIUM

8.1 DAS VERFAHREN

Die Phonondispersionskurven von Lithium sind von mehreren Autoren mit Hilfe der Pseudopotentialmethode berechnet worden [15 - 22]. Die meisten Arbeiten erzielten dabei eine gute Übereinstimmung mit den von Smith et al. [77] durch Neutronenstreuung gemessenen Werten.

Da wir vor allem den Einfluß der Nichtdiagonalelemente explizit untersuchen wollten, haben wir in dieser Arbeit die Darstellung (7.26) verwendet und die in Kap. 6 diskutierte DEK-Matrix in Gl. (7.34) eingesetzt. Da dies einer Entwicklung des nackten Elektron-Ion-Potentials nach ebenen Wellen entspricht, stellt sich die Frage nach der Konvergenz der Q , Q' -Summen in (7.34). In Kap. 8.4.2. werden wir diese Frage eingehend untersuchen. Die Dimension der verwendeten DEK-Matrix (87 bzw. 177) ist relativ klein. Es wurde deshalb in allen höheren Summanden in (7.34) die DEK durch die diagonale Lindhard DEK des Elektrogases approximiert. Insgesamt erstreckte sich damit die Summe über 1.060 Gittervektoren, wobei Testläufe mit 2.048 Gittervektoren keine wesentliche Veränderung ergaben.

Für die Ladungsdichte des Ionenrumpfes wurde die folgende Darstellung verwendet:

$$(8.1) \quad S_{ion}(r) = 3\delta(r) - 2 \int |\Phi_{1s}(r)|^2$$

Der erste Term beschreibt die positive Punktladung des Kerns, der zweite hingegen die negative Ladungsdichte der beiden festgebundenen 1s-Elektronen. Mit der bereits in Kap. 3 verwendeten 1s-Radialfunktion von Fock und Petrashen [54] ergibt sich der Fourierkoeffizient zu

$$S_{ion}(\vec{p}) = \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} S_{ion}(\vec{r}) d\tau$$

(8.2)

$$= 3 - 4N^2 \left\{ \frac{2\beta_1}{[4\beta_1^2 + p^2]^2} + 2C \frac{\beta_1 + \beta_2}{[(\beta_1 + \beta_2)^2 + p^2]^2} + C^2 \frac{2\beta_2}{[4\beta_2^2 + p^2]^2} \right\}$$

Die Konstanten N, C, β_1 und β_2 lassen sich der Tabelle 1 entnehmen. Für $p=0$ bzw. $p \rightarrow \infty$ ergeben sich, wie es sein muß, die Werte der Ionen- bzw. der Kernladung (1 und 3). Der Formfaktor ist in Abb. 23 dargestellt. Man beachte, daß es sich hier um den nackten Ionformfaktor handelt, der keinerlei Pseudopotentialeffekte enthält. Die Berechnung des direkten Ion-Ion Anteils in der dynamischen Matrix gehört zu den Standardverfahren der Gitterdynamik und braucht daher hier nicht dargestellt zu werden [78]. Die entsprechenden Werte der Frequenzquadrate wurden uns von G. Schulze zur Verfügung gestellt.

8.2 DIE DYNAMISCHE MATRIX IN AUSREDUZIRTER FORM

Die Summen über reziproke Gittervektoren in der dynamischen Matrix lassen sich beträchtlich vereinfachen, wenn man die in Kap. 5 definierte Transformation auf symmetrisierte ebene Wellen vornimmt.

Wir gehen aus von der in Q und Q' symmetrischen Form (7.34)

$$(8.3) \quad F_{\alpha\beta}^{(E)} = \frac{4\pi e^2}{V_2} \sum_{Q, Q'} \frac{(q+Q)^\alpha}{|q+Q|} S_{im}(q+Q) \left\{ K'(q+Q, q+Q') - \delta_{QQ'} \right\} \frac{(q+Q')^\beta}{|q+Q'|} S_{im}(q+Q')$$

Die Winkelfunktionen

$$(8.4) \quad \frac{(q+Q)_\alpha}{|q+Q|}$$

sind Basisfunktionen zur irreduziblen Darstellung Γ_{15} der kubischen Gruppe (SKKF: symmetrisierte Kugelflächenfunktionen zum Drehimpuls $l=1$). Wir reduzieren sie nach der kleinen Gruppe G_q aus und nennen die entsprechend transformierten Funktionen

$Z^{(\delta\alpha)}(\eta+Q)$, wobei γ natürlich nur diejenigen Darstellungen von G_η bezeichnet, welche in Π_S enthalten sind (auf den Hauptrichtungen sind dies $\Delta_1, \Delta_5; \Sigma_1, \Sigma_3, \Sigma_4; \Lambda_1, \Lambda_3$). Der Index α läuft nun von 1 bis n_γ , der Dimension der Darstellung $D^{(\gamma)}$. Die $Z^{(\gamma\alpha)}$ transformieren sich wie folgt:

$$(8.5) \quad O_R Z^{(\delta\alpha)}(\vec{p}) = Z^{(\gamma\alpha)}(\vec{R}^{-1}\vec{p}) = \sum_{\beta} D_{\beta\alpha}^{(\delta)}(R) Z^{(\gamma\beta)}(\vec{p})$$

Transformiert man nun die dynamische Matrix (8.3) in analoger Weise wie die Winkelfunktionen, so erhält man eine Diagonalmatrix, deren Diagonalelemente gegeben sind durch:

$$(8.6) \quad F_{E1}^{(\delta\alpha)}(\eta) = \sum_{Q,Q'} \frac{4\pi e^2}{V_\pm} \left[Z^{(\gamma\alpha)}(\eta+Q) g_{ion}(\eta+Q) \right] \left[\kappa(\eta+Q, \eta+Q') - d_{QQ'} \right] \left[Z^{(\gamma\alpha)}(\eta+Q') g_{ion}(\eta+Q') \right]$$

Aus der Gruppentheorie folgt, daß der Ausdruck (8.6) unabhängig ist von α . Außerdem stellen die $F^{(\delta\alpha)}$ gerade die Eigenwerte der Matrix (8.3) dar.

Man beachte, daß die Transformation, welche (8.3) in die Diagonalgestalt (8.6) überführt, auch den Coulombanteil $F_{\alpha\beta}^{(c)}(\eta)$ diagonalisiert*. Da sich die gesamte dynamische Matrix gemäß

$$F_{\alpha\beta}(\eta) = F_{\alpha\beta}^{(c)}(\eta) + F_{\alpha\beta}^{(E)}(\eta)$$

aus elektronischem und Coulombanteil zusammensetzt, kann man die Eigenwerte ω_γ^2 von F additiv aus den Eigenwerten $\omega_\gamma^{(c)2}$ von $F^{(c)}$ und $\omega_\gamma^{(E)2}$ von $F^{(E)}$ zusammensetzen.

Wir können also schreiben

$$(8.7) \quad \omega_\gamma^2(\eta) = \omega_\gamma^{(c)2}(\eta) + \omega_\gamma^{(E)2}(\eta)$$

$$(8.8) \quad \omega_\gamma^{(E)2}(\eta) = \Omega_\gamma^2(\eta) - \Omega_\gamma^2(\omega)$$

und

* Man beachte, daß dies nur deshalb der Fall ist, weil q in hochsymmetrischer Lage ist.

$$\Omega_s^2(q) =$$

$$(8.9) \quad \Omega_{pe}^2 \sum_{Q, Q'} \frac{1}{n_s} \sum_{\alpha} \left[Z^{(\alpha\alpha)}_{(q+Q)} S_{iou}(q+Q) \right]^* \left\{ K^{(1)}(q+Q, q+Q') - \delta_{QQ'} \right\} \left[Z^{(\alpha\alpha)}_{(q+Q')} S_{iou}(q+Q') \right]$$

Hier ist $\Omega_{pe}^2 = \frac{4\pi e^2}{MV_s}$ die Plasmafrequenz der Ionen. Bei $q=0$ fallen wieder die Terme mit $Q, Q'=0$ weg. Man beachte, daß aus der Schreibweise (8.7) nicht gefolgert werden darf, daß $\omega_s^{(E)}(q)^2$ positiv ist.

Bei genauerer Betrachtung der Funktionen $Z^{(\alpha\alpha)}$ zeigt es sich, daß die identische Darstellung $\gamma=1$ einer longitudinalen Polarisation des Phonons entspricht, die nichtidentischen Darstellungen ($\Delta_s, \Sigma_3, \Sigma_4, \Lambda_3$) hingegen eine transversale Polarisation bedeuten.

Wir führen nun durch eine Folge von Umformungen in (8.9) die symmetrisierte DEK $K_{n\mu, n'\mu'}^{(kl)}(q)$ ein.

$$(8.10) \quad \Omega_s^2(q) = \Omega_{pe}^2 \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ n, n'}} \frac{1}{n_s} \sum_{\substack{R \in G_q \\ R' \in G_q}} \left[\frac{1}{g_n} Z^{(\alpha\alpha')}_{(q+R \cdot Q_n)} S_{iou}(q+R \cdot Q_n) \right]^* \\ \times \left[K^{(1)}(q+R \cdot Q_n, q+R' \cdot Q_{n'}) - \delta_{RQ_n, R'Q_{n'}} \right] \left[\frac{1}{g_{n'}} Z^{(\beta\beta')}_{(q+R' \cdot Q_{n'})} S_{iou}(q+R' \cdot Q_{n'}) \right] \\ = \Omega_{pe}^2 \frac{1}{n_s} \sum_{\alpha} \sum_{\substack{n, n' \\ S, S'}} \left[\frac{1}{g_n} Z^{(\alpha\alpha')}_{(q+Q_n)} S_{iou}(q+Q_n) \right]^* \left\{ \right\} \left[\frac{1}{g_{n'}} Z^{(\beta\beta')}_{(q+Q_{n'})} S_{iou}(q+Q_{n'}) \right]$$

Hier ist die geschweifte Klammer gegeben durch:

$$(8.11) \quad \left\{ \right\} = \sum_{R, R'} D_{\beta\alpha}^{(\delta)}(R')^* \left[K^{(1)}(q+RQ_n, q+R'Q_{n'}) - \delta_{RQ_n, R'Q_{n'}} \right] D_{\alpha\beta}^{(\delta)}(R'^{-1}) \\ = \sum_{i, i'} \langle Q_{in} | n, \delta\alpha S \rangle^* \left[K^{(1)}(q+Q_{in}, q+Q_{i'n'}) - \delta_{Q_{in}, Q_{i'n'}} \right] \langle Q_{i'n'} | n', \delta\beta S' \rangle \\ = \sum_{\substack{n, n' \\ \delta, \delta', \mu, \mu'}} \langle Q_{in} | n, \delta\alpha S \rangle^* \langle Q_{in} | n, \delta'\mu' \rangle \left\{ K_{n\mu, n'\mu'}^{(\delta)}(q) - 1_{n\mu, n'\mu'}^{(\delta)} \right\} \\ \times \langle Q_{i'n'} | n', \delta'\mu' \rangle^* \langle Q_{i'n'} | n', \delta\beta S' \rangle$$

$$= \sum_{\nu \alpha' \mu \mu'} d_{\nu \alpha'} d_{\alpha' \nu} \Delta_{g \mu}^{(\nu \alpha)} \{ K_{\eta \mu, \eta' \mu'}^{(\nu)^{-1}} - 1_{\eta \mu, \eta' \mu'}^{(\nu)^{-1}} \} \Delta_{g \mu'}^{(\nu \alpha')^*}$$

Damit ergibt sich

$$(8.12) \quad Q_g^2(\eta) = Q_{pe}^2 \sum_{\substack{\eta, \eta' \\ \mu, \mu'}} \left[\frac{1}{g_u} \sum_g \Delta_{g \mu}^{(\eta u)^*} Z^{(\eta g)}(\eta + Q_u) S_{im}(\eta + Q_u) \right]^* \\ [K_{\eta \mu, \eta' \mu'}^{(\eta)^{-1}} - 1_{\eta \mu, \eta' \mu'}^{(\eta)^{-1}}] \left[\frac{1}{g_u} \sum_{g'} \Delta_{g' \mu'}^{(\eta u')^*} Z^{(\eta g')}(\eta + Q_{u'}) S_{im}(\eta + Q_{u'}) \right]$$

Nun gilt aber wegen (5.20)

$$(8.13) \quad \frac{1}{g_u} \sum_g \Delta_{g \mu}^{(\eta u)^*} Z^{(\eta g)}(\eta + Q_u) = \frac{1}{g_u} \sum_{g, s} \frac{g}{n_s} D_{g \mu}^{(\eta)}(R_{su}) Z^{(\eta g)}(\eta + Q_u) \\ = \frac{g}{n_s} \sum_s \frac{1}{g_u} Z^{(\eta \mu)}(\eta + R_{su}^{-1} Q_u) = \frac{g}{n_s} Z^{(\eta \mu)}(\eta + Q_u)$$

Es ergibt sich somit das sehr einfache Ergebnis

$$(8.14) \quad Q_g^2(\eta) = Q_{pe}^2 \sum_{\substack{\eta, \eta' \\ \mu, \mu'}} \left[\frac{g}{n_s} Z^{(\eta \mu)}(\eta + Q_u) S_{im}(\eta + Q_u) \right]^* \\ [K_{\eta \mu, \eta' \mu'}^{(\eta)^{-1}} - 1_{\eta \mu, \eta' \mu'}^{(\eta)^{-1}}] \left[\frac{g}{n_s} Z^{(\eta \mu')}(\eta + Q_{u'}) S_{im}(\eta + Q_{u'}) \right]$$

Die Matrix $1_{\eta \mu, \eta' \mu'}^{(\eta)^{-1}}$ ist dabei die Inverse der in (5.41) definierten symmetrisierten Einheitsmatrix.

8.3 ABSPALTUNG DER MAKROSKOPISCHEN FELDKORREKTUREN

Im Falle der transversalen Polarisierung bereitet die Inversion der Matrix $\underline{K}^{(M)}$ aus Gl. (8.14) keine Schwierigkeit, da nur von Null verschiedene Repräsentanten Q und Q' vorkommen. Im Fall der longitudinalen Polarisierung verwenden wir die in Kap. 4.3 beschriebene partielle Inversion, um die im Grenzfalle $q \rightarrow 0$ divergierenden Terme abzuspalten. Eine etwas längere Zwischenrechnung führt uns auf das einfache Ergebnis:

$$(8.15) \quad \Omega_L^2(q) = \Omega_{pe}^2 S_{im}^{(L)}(q) \left\{ -1 + \frac{[q+M(q)][q+M(q)]^*}{\epsilon_M(q) q^2} \right\} S_{ion}(q) \\ + \Omega_{pe}^2 \sum_{n, n' \neq 0} \left[\frac{q}{n} Z^{(L)}(q+Q_n) S_{ion}(q+Q_n) \right]^* [C_{n, n'}^{(L)}(q)^{-1} - 1_{n, n'}^{(L)}] \\ \times \left[\frac{q}{n'} Z^{(L)}(q+Q_{n'}) S_{ion}(q+Q_{n'}) \right]$$

mit

$$(8.16) \quad \epsilon_M(q) q^2 = q^2 + \Pi_{0,0}^{(L)}(q) \left(\frac{q}{q} \right)^2 - \sum_{\substack{n, n' \\ \neq 0}} \frac{q}{q} \Pi_{0,n}^{(L)}(q) C_{n, n'}^{(L)}(q)^{-1} \Pi_{n,0}^{(L)}(q) \frac{q}{q} \\ \hat{=} q^2 + \Pi(q, q) q^2 - \sum_{Q, Q' \neq 0} q^2 \Pi(q, q+Q) C^{-1}(q+Q, q+Q') \Pi(q+Q', q)$$

und

$$(8.17) \quad M(q) = - \sum_{\substack{n, n' \\ \neq 0}} \frac{q}{q} Z^{(L)}(q+Q_n) \frac{S_{im}^{(L)}(q+Q_{n'})}{S_{ion}(q)} \frac{q}{q} \Pi_{0, n}^{(L)}(q) C_{n, n'}^{(L)}(q)^{-1}$$

Bei $q=0$ fällt in (8.15) die -1 in der geschweiften Klammer weg. Der obere Index $^{(L)}$ steht für die identische Darstellung $D^{(L)} \hat{=} 1$. Man beachte, daß bei den Matrizen $C_{n, n'}^{(L)}$ und $\Pi_{n, n'}^{(L)}$ der Index μ weggelassen wurde, da die identische Darstellung eindimensional ist. Zur Bedeutung von $\underline{C}$ siehe Kap. 4.3.

$\epsilon_M(q)$ ist die in (4.27) definierte makroskopische DEK und $M(q)$ bezeichnen wir als die makroskopischen Feldkorrekturen. Man beachte, daß $M(q)$ für $q \rightarrow 0$ wegen der kubischen Symmetrie verschwindet. $M(q)$ enthält alle diejenigen lokalen Feldkorrekturen, welche von $\epsilon(q, q+Q)$ bzw. $\epsilon(q+Q, q)$ mit $Q \neq 0$ herrühren.

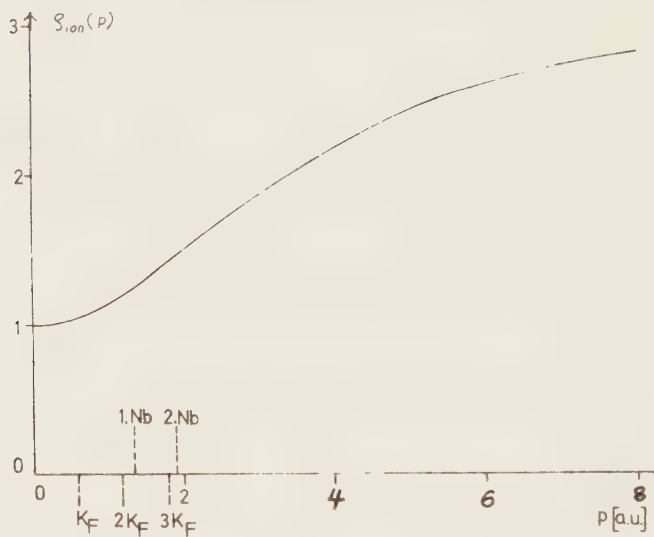


Abb. 23 Ionformfaktor von Lithium

8.4 ERGEBNISSE

8.4.1 q AN DER ZONENGRENZE

Um eine Vorstellung von der Größenordnung des zu berechnenden Effekts zu geben, haben wir in Abb. 24 und 25 die von Smith et al. [7] mit Hilfe der inelastischen Neutronstreuung bei 98 K gemessenen Werte zusammen mit den direkten Coulombanteilen aufgetragen. Der elektronische Anteil $\omega^{(E)}(q)^2$ sollte dann die Differenz der beiden Kurven erklären. Bei den transversalen Zweigen ist die Differenz auf allen drei Hauptrichtungen relativ klein. Auch bei Δ_5 ergibt sich erst in der Nähe der Zonengrenze ein wesentlicher Effekt. Bei den longitudinalen Zweigen ist der Sachverhalt völlig anders. Hier ist es die Aufgabe des elektronischen Beitrags, die endliche Plasmaschwingung der Ionen bei $q \rightarrow 0$ zu eliminieren und das richtige Verhalten für $q \rightarrow 0$ zu erklären. Bei genauer Betrachtung der Gleichung (8.15) wird dies gerade durch den Term in der geschweiften Klammer erreicht, der bei $q=0$ offenbar gleich -1 wird, wenn nur die makroskopische DEK $\epsilon_M(q)$ für $q \rightarrow 0$ das richtige, d.h. typisch metallische, Abschirmverhalten zeigt.

In Kap. 6 hatten wir gesehen, daß die Komponenten von $\epsilon(q+q_1, q_1, q')$ mit $(q+q_1) \gtrsim 2k_F$ bzw. $(q_1+q) \gtrsim 2k_F$ sehr schlecht wiedergegeben werden, da wir in unserem Formalismus nur 4 Bänder 'exakt' berücksichtigen konnten. Um die Auswirkungen dieser Tatsache auf das Phonon-spektrum zu untersuchen, haben wir zunächst den Endpunkt der Δ -Richtung, d.h. $q = \frac{2}{3}\pi(0,0,1)$ berechnet. Dabei untersuchten wir den Einfluß verschiedener Modifikationen der DEK-Matrix, insbesondere

- die reine Lindhardnäherung
- den Einfluß der höheren Bänder in der Näherung ebener Wellen
- den Einfluß der Nichtdiagonalelemente
- den Einfluß der Dimension der DEK-Matrix

In Tab. 11 sind die entsprechenden numerischen Ergebnisse für den elektronischen Anteil $\omega^{(E)}(q)$ zusammengestellt. Da am Endpunkt

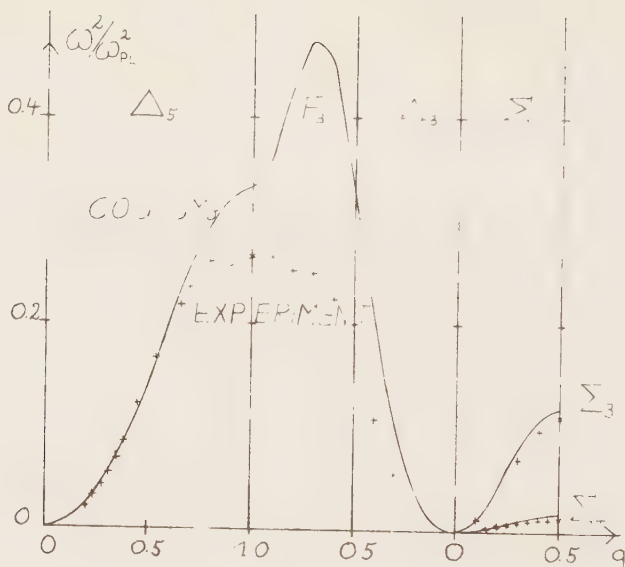


Abb. 24 Transversale Phononfrequenzen von Lithium, q in reduzierten Einheiten

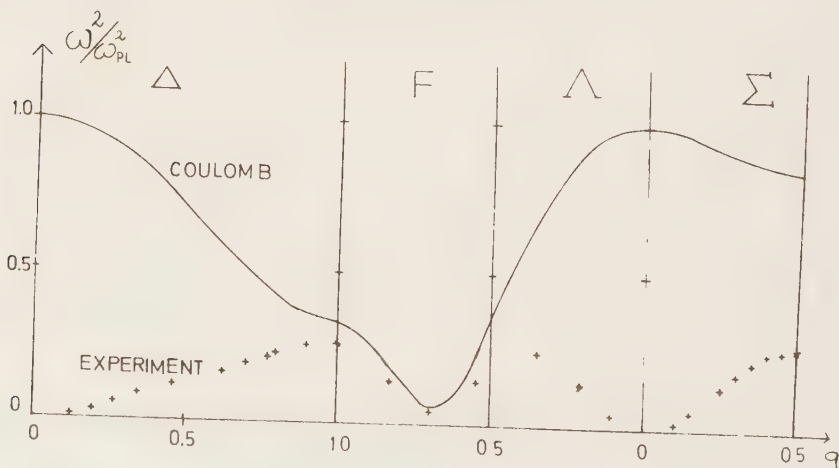


Abb. 25 Longitudinale Phononfrequenzen von Lithium, q in reduzierten Einheiten

Δ -Richtung alle drei Polarisationsrichtungen dieselbe Frequenz besitzen, erübrigt sich die Unterscheidung in transversal und longitudinal.

Bevor wir die einzelnen Zahlenwerte diskutieren, wollen wir kurz erläutern, welche Größen in den einzelnen Zeilen und Spalten der Tab. 11 aufgeführt sind.

In den Zeilen 1 - 3 befinden sich die Frequenzquadrate (alle Frequenzen sind in Einheiten der Plasmafrequenz (8.9) angegeben), die sich ergeben, wenn man in (8.15) über 87 (Spalten 1 - 3) bzw. 177 (Spalten 4 - 5) Gittervektoren summiert. In den verschiedenen Spalten erscheinen die verschiedenen Modifikationen der DEK-Matrix. So ergibt sich z.B. die Spalte 1, wenn man die (diagonale) Lindhard-DEK verwendet.

In den Zeilen 4 - 6 befinden sich die zusätzlichen Beiträge, welche sich durch Berücksichtigung der höheren Bänder in der Näherung freier Elektronen im Rahmen der endlichen DEK-Matrix ergeben. Die in den Zeilen 7 - 9 aufgeführten 'Restbeiträge in Lindhardnäherung' ergeben sich, wenn man in (8.15) die über die 87 bzw. 177 Gittervektoren hinaus summiert und dabei die Lindhard DEK verwendet. Insgesamt wurden dabei 1.060 Gittervektoren berücksichtigt.

Die Werte in Zeile 10 und 11 ergeben sich durch Berechnung von (8.17). Das Gesamtergebnis für $\omega_E^2(\eta)$ ergibt sich aus den Zeilen 3, 6 und 9 durch Addition:

$$\omega_E^2(\eta) = \omega^2(\eta) + \omega_{HB}(\eta)^2 + \omega_R^2(\eta)$$

und ist mit dem 'Sollwert'

$$(8.18) \quad \omega_{E+p}^2(\eta) - \omega_c(\eta)^2 = -0.068$$

zu vergleichen. Wie man der Tabelle 11 entnimmt, ergibt sich für $\omega_E(\eta)^2$ in allen untersuchten Modifikationen der DEK ein Wert zwischen - 0.35 und - 0.57. Dies ist um den Faktor 5 - 7 mal größer als der 'Sollwert' (8.18) und liefert für $\omega_E^2(\eta) + \omega_c(\eta)^2$ negative Werte.

	1	2	3	4	5
$\Omega^2(q) 1$	-1.786	-0.512	-0.838	-0.381	-0.845
$\Omega^2(o) 2$	-1.338	-0.102	-0.298	-0.028	-0.306
$\omega^2(q) 3$	-0.448	-0.410	-0.540	-0.353	-0.539
$\Omega_{HB}^2(q) 4$	-	-0.389	-0.757	-0.442	-0.971
$\Omega_{HB}^2(o) 5$	-	-0.227	-0.829	-0.231	-1.057
$\omega_{HB}^2(q) 6$	-	-0.162	0.072	-0.211	0.086
$\Omega_R^2(q) 7$	-0.848	-0.848	-0.848	-0.628	-0.628
$\Omega_R^2(o) 8$	-0.924	-0.824	-0.824	-0.595	-0.595
$\omega_R^2(q) 9$	-0.024	-0.024	-0.024	-0.033	-0.033
$M(q) 10$	-	-0.040	-	-0.091	-
$M_{HB}(q) 11$	-	0.012	-	0.012	-

Tab. 11 Die verschiedenen Anteile zum Quadrat der Phononfrequenz bei $q = (2\pi/a) \cdot (0,0,1)$. Es ist jeweils $\omega^2(q) = \Omega^2(q) - \Omega^2(o)$.

- Ω^2 : DEK - Matrix ohne höhere Bänder
 Ω_{HB}^2 : Beitrag der höheren Bänder in der DEK - Matrix
 Ω_R^2 : Restbeitrag in Lindhardnäherung
 M : Makroskopische Feldkorrekturen
 M_{HB} : Makroskopische Feldkorrekturen, Beitrag der höheren Bänder

- Sp.1 : Dimension der DEK - Matrix: 87, Lindh.-DEK
 2 : Dimension der DEK - Matrix: 87
 3 : Dimension der DEK - Matrix: 87, Nichtdiagonalelemente gleich Null gesetzt
 4 : Dimension der DEK - Matrix: 177
 5 : Dimension der DEK - Matrix: 177, Nichtdiagonalelemente gleich Null gesetzt

Wir betrachten nun die einzelnen Zahlenwerte der Tab. 11 genauer. Wie bereits erwähnt, ergeben sich die Werte in Spalte 1, wenn man in (8.15) die diagonale Lindhard DEK verwendet. Der stark negative Wert (Zeile 3 + Zeile 9) verwundert angesichts der Diskussion in Kap. 7.4 nicht. Dort hatten wir nämlich gesehen, daß eine diagonale DEK nur im Zusammenhang mit einem Pseudoinformfaktor sinnvoll ist. Man beachte, daß in Spalte 1 der Restbeitrag (Zeile 9) nur einen unwesentlichen Anteil am Gesamtergebnis (Zeile 3 + Zeile 9) besitzt. Der stark negative Wert wird also bereits durch die ersten 87 Gittervektoren erzeugt.

In den Spalten 2 - 5 ergeben sich ähnliche Zahlenwerte für $\omega_{\epsilon}^2(q)$ wie in Spalte 1. Unterschiede zur Spalte 1 treten aber insofern auf, als nun die Absolutbeträge $\Omega^2(q)$ und $\Omega^2(0)$, aus denen sich $\omega_{\epsilon}^2(q)$ durch Differenzbildung ergibt, wesentlich kleiner sind (man vergleiche die 'Elemente' (1,1) und (1,2) bzw. (1,2) und (2,2) in Tab. 11). Dabei fällt auf, daß dieser Unterschied bei $\Omega^2(0)$ wesentlich größer ist als bei $\Omega^2(q)$. Beim Vergleich von Spalte 2 und 3 (man vergleiche die Quotienten der Elemente (1,2) und (1,3) bzw. (2,2) und (2,3)) stellt man fest, daß der Einfluß der lokalen Feldkorrekturen ebenfalls bei $\Omega^2(0)$ stärker ins Gewicht fällt als bei $\Omega^2(q)$.

Diese Tendenz setzt sich fort, wenn man den Beitrag der höheren Bänder in der DEK-Matrix (siehe Zeile 4 - 6), wie in Kap. 6.8 beschrieben, in der Näherung freier Elektronen berücksichtigt.

Die im vorangehenden diskutierten Zahlenwerte kann man folgendermaßen interpretieren: unser numerisches Ergebnis für $\omega_{\epsilon}^2(q)$ ist deshalb so stark negativ, weil der Kompensationseffekt der Nichtdiagonalelemente bei $\Omega^2(0)$ wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei $\Omega^2(q)$.

Unsere Interpretation wird gestützt durch die in Spalte 4 und 5 angegebenen Zahlenwerte, die sich bei Vergrößerung der DEK-Matrix von 87 auf 177 ergeben.

In den Zeilen 10 und 11 von Tab. 10 sind die makroskopischen Feldkorrekturen $M(q)$ angegeben (siehe (8.15 - 8.17)). Da sie in (8.15) nur in der Kombination $q + M(q)$ vorkommen, wobei $q = 0.949$ a.u. ist, stellen sie nur eine kleine Korrektur zum Gesamtergebnis dar.

Wir wollen nun untersuchen, warum sich für $\Omega^2(0)$ ein so viel kleinerer Wert ergibt als für $\Omega^2(q)$. Dazu reicht es aus, den Beitrag der ersten beiden kubischen Schalen in der Summe (8.15) zu betrachten. Der Tab. 8 (Spalte 1) entnimmt man, daß bei $q=0$ die Komponenten von $\tilde{\epsilon}^{-1}$ mit $|q+Q| = 1.343$ a.u. ($Q=(1,0,-1)$, $(1,1,0)$, $(1,0,1)$) mindestens um den Faktor 40 größer sind als alle anderen Komponenten mit $Q \neq 0$ und damit in der dynamischen Matrix den größten Beitrag liefern (man beachte, daß der Gittervektor $Q=(0,0,0)$ bei $q=0$ in der dynamischen Matrix nicht berücksichtigt wird). In analoger Weise dominieren bei $q = \frac{\sqrt{2}}{2}(0,0,1)$ die drei Gittervektoren mit $q = 0.949$ a.u. ($(0,0,0)$, $(1,0,-1)$, $(0,0,-2)$). Da gerade zwischen diesen beiden Werten von $|q+Q|$ die Matrixelemente infolge der mangelnden Vollständigkeit der Wellenfunktionen stark abnehmen (siehe Abb. 20), verwundert es nicht, wenn der Term $\Omega^2(q)$ in Tab. 11 so viel größer ist als $\Omega^2(0)$. Durch die Berücksichtigung der höheren Bänder in der Näherung freier Elektronen ändert sich daran insofern nichts, als nur die Diagonalelemente der DEK davon beeinflusst werden, nicht aber die Nichtdiagonalelemente zwischen Vektoren gleichen Betrages. Wir glauben daher, daß man auch bei den höheren Bändern eine bessere Darstellung der Wellenfunktionen verwenden muß, um vernünftige Ergebnisse zu erhalten.

Die Ergebnisse von Pseudopotentialrechnungen [15-22] scheinen in dieselbe Richtung zu deuten, wenn man berücksichtigt, daß in der Pseudopotentialformulierung die Summe über reziproke Gittervektoren einer Summe über Bänder entspricht (siehe (7.70)). In der Tat zeigt eine genaue Betrachtung der Pseudopotentialrechnungen, daß gerade die Streuung in Zustände mit $2k_F \leq |q+K_n| \leq 4k_F$ die Phononspektren wesentlich beeinflusst und sich daher die meisten Arbeiten darin unterscheiden, wie sie gerade in diesem Bereich in der einen oder anderen Näherung beschreiben [79].

8.4.2 KONVERGENZ DER FOURIERENTWICKLUNG

Da die Dimension der von uns berechneten DEK-Matrix (87 bzw. 177) relativ klein ist, müssen wir prüfen, ob eine größere DEK unsere Vermutungen über den Einfluß der höheren Bänder beeinflussen kann oder nicht. Bevor wir aber explizite Ausdrücke zur Abschätzung der entsprechenden Fourierrestsummen angeben, wollen wir eine Plausibilitätsbetrachtung darüber anstellen, wieviele ebene Wellen man in der DEK mindestens mitnehmen muß, um die $\frac{1}{\tau}$ -Singularität des Elektron-Ion-Potentials ausreichend zu erfassen.

Da die dynamische Matrix in der Fourierdarstellung - bei gegebener Zahl von Blochbändern - der dynamischen Matrix in der Blochdarstellung - bei Berücksichtigung derselben Zahl von Bändern - äquivalent ist (siehe Kap. 7.5 und Anhang 2), können wir uns dabei auf eine Betrachtung des Blochmatrixelements

$$(8.20) \quad \langle n'k+q | V_{im}^d | nk \rangle = \int \phi_{n'k+q}^*(r) [\nabla_d V_{ion}(r)] \phi_{nk}(r) dr$$

beschränken. Die Fourierdarstellung der dynamischen Matrix entspricht nämlich der folgenden Fourierentwicklung der Matrixelemente (8.20):

$$(8.21) \quad \langle n'k+q | V_{im}^d | nk \rangle = \sum_Q \frac{(q+Q)a^d}{|q+Q|^2} g_{ion}(q+Q) \langle n'k+q | e^{i(q+Q) \cdot r} | nk \rangle$$

Die Zahl der in (8.21) verwendeten Q-Vektoren stimmt offenbar mit der Dimension der DEK-Matrix im Fourierraum überein.

Zur Beantwortung der Frage, wie viele Q-Vektoren in (8.21) mitgenommen werden müssen, diskutieren wir die e^{iQr} -Matrixelemente als Funktion von $\vec{Q}$. Eingehende Untersuchungen zeigen [66], daß für große Q-Vektoren diese Matrixelemente etwa in derselben Weise abfallen wie die Fourierkoeffizienten $\psi_n'(k+q+Q)$ bzw. $\psi_n(k+q)$ der beteiligten Blochfunktionen $\phi_{n'k+q}^*(r)$ bzw. $\phi_{nk}(r)$. Das liegt im wesentlichen daran, daß die Fourierkoeffizienten asymptotisch wie $1/p^4$, also algebraisch, abfallen. Dieser algebraische Abfall wiederum ist die Folge der

Tatsache, daß die Wellenfunktionen nur einmal stetig differenzierbar sind [30,31]. Nun wird das Integral (8.20) sicher nicht davon beeinflusst, ob die Wellenfunktionen beliebig oft differenzierbar sind oder nicht. Es reicht daher aus, die Q-Summation in (8.21) soweit zu erstrecken, bis die e^{iQr} Matrixelemente in etwa das asymptotische $1/p^4$ -Gesetz erreicht haben. Zur Bestimmung des entsprechenden maximalen Q-Vektors betrachten wir die Blockfunktionen in der Umgebung von $r=0$, da dort die typischen Abweichungen von der Näherung freier Elektronen auftreten (siehe Kap. 3). So besitzt das Leitungsband für $k=0$ etwa bei $r=0.8$ einen Nulldurchgang, der im wesentlichen von der Orthogonalität auf dem Rumpf herührt. Dies kann man aus der 2S-Radialfunktion der LCAO-Approximation entnehmen. (siehe Abb. 10). Um diesen Nulldurchgang durch Entwicklung nach ebenen Wellen beschreiben zu können wird man mindestens alle Q-Vektoren mit

$$(8.23) \quad |Q| \leq \pi \cdot \frac{1}{0.8} \approx 3.92 \text{ [a.u.]}$$

mitnehmen müssen. Dies entspricht der 8. kubischen Schale ($|Q_8| \approx 3.8 \text{ a.u.}$) und in etwa unserer 87×87 DEK-Matrix, bei welcher 6 kubische Schalen berücksichtigt sind ($|Q_6| \approx 3.3 \text{ a.u.}$). Andererseits sind in der 177×177 DEK-Matrix 10 kubische Schalen enthalten ($|Q_{10}| \approx 4.45 \text{ a.u.}$), was über das geforderte Minimum (8.23) hinausgeht.

Wir schätzen nun die Konvergenz der Q-Summen in (8.3) explizit ab. Dazu diskutieren wir die Fourierrestsumme

$$(8.24a) \quad \Delta_{\alpha\beta}(\eta+Q_0) := \sum_{|Q| \geq Q_0} (\eta+Q)_\alpha f_\beta(\eta+Q)$$

wobei

$$(8.24b) \quad f_\beta(\eta+Q) = \frac{g_{\beta,m}(\eta+Q)}{|\eta+Q|} \sum_{Q'} \left[\kappa'(\eta+Q, \eta+Q') - \delta_{QQ'} \right] g_{\beta,m}(\eta+Q') \frac{(\eta+Q')_\beta}{|\eta+Q'|}$$

Betrachten wir zunächst den Fall der diagonalen Lindhard-DEK. Es ergibt sich $f_\beta(\vec{p})$ zu

$$(8.25a) \quad f_\beta(\vec{p}) = f_0(\vec{p}) P_\beta$$

mit

$$(8.25b) \quad f_0(p) = \frac{1}{p^2} S_{ion}(p)^2 \left[\frac{1}{\epsilon_0(p)} - 1 \right]$$

Hier ist $\epsilon_0(p)$ durch (4.20) gegeben. Für große Werte von p ergibt sich für $f_0(p)$ das asymptotische Verhalten

$$(8.26) \quad f_0(p) \sim \frac{1}{p^6}$$

Setzt man (8.25a) in (8.24a) ein, so ergibt sich

$$(8.27) \quad \Delta_{\alpha\beta}(q+Q_0) = \sum_{|Q| \geq Q_0} (q+Q)_\alpha (q+Q)_\beta f_0(q+Q)$$

Nach Harrison [72] ersetzen wir die Reihe (8.27) durch eine Kontinuumsapproximation und entwickeln nach q . Wegen der Inversionssymmetrie treten nur gerade Potenzen in q auf. In niederster Ordnung ergibt sich dann für die longitudinalen Polarisationszweige für q in Δ -Richtung aus (8.27) ein zusätzlicher Beitrag zur Phononfrequenz $\omega_{(E)}'(q)$ von der Größenordnung

$$(8.28) \quad \delta(q, Q_0) = -q^2 Q_0^3 \frac{2\pi}{3} \frac{V_b}{8\pi^2} \left\{ 2f_0(Q_0) + \frac{2}{5} f_0'(Q_0) \right\}$$

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sei dabei $f_0(\vec{p})$ nur von $|\vec{p}|$ abhängig.

Die Qualität der Abschätzung (8.28) kann durch Vergleich mit dem in Tab. 11, Zeile 9, Spalte 4 angegebenen Wert geprüft werden. Es ergibt sich eine Abweichung von etwa 20 %.

Wir betrachten nun den Fall der nichtdiagonalen DEK-Matrix in (8.24b). Für $q=0$ erhält man mit Hilfe der Summenregel (7.51):

$$(8.29) \quad f_\beta(Q) = Q_\beta f(Q)$$

$$(8.30) \quad f(Q) = \frac{S_{ion}(Q) S_{el}(Q)}{Q^2}$$

Man beachte, daß $S_{el}(\vec{p})$ streng genommen nur an den Punkten $\vec{p}=\vec{Q}$ von Null verschieden ist. Für große Werte von Q können wir

jedoch $S_{el}(p)$ durch ein $1/p^4$ -Gesetz auch für andere Werte von p interpolieren, wenn wir beachten, daß $S_{el}(Q)$ in der Einelektro-nennäherung gegeben ist durch

$$(8.31) \quad S_{el}(Q) \sim \sum_{|k| < k_F} \langle Lk | e^{iQr} | Lk \rangle$$

und daß die Matrixelemente in (8.31) für große Werte von Q wie $\frac{1}{p^4}$ abfallen [66]. Damit ergibt sich auch für die Funktion $f(\vec{p})$ in (8.29) ein $\frac{1}{p^6}$ Gesetz:

$$(8.32) \quad f(\vec{p}) \underset{p \gg Q_0}{\approx} \frac{A}{p^6}$$

Um den Koeffizienten A in (8.32) festlegen zu können, benötigt man noch den Wert von $S_{el}(Q)$ an der Stelle Q_0 . Unter Beachtung von (8.31) und Abb. 18 schätzen wir ihn durch ($Q_0 = 4.5$ a.u.)

$$(8.33) \quad S_{el}(4.5) \approx -0.01$$

ab. Damit können wir nun den Einfluß der Fourierrestsumme (8.24a) mit der zu (8.28) analogen Formel abschätzen. Für q am Ende der Δ -Richtung ergibt sich als Korrektur zu der in Tab. 11, Zeile 3, Spalte 4 angegebenen Frequenz (-0.353) der Wert -0.25 . Dies ist eine beträchtliche Korrektur zu dem mit endlicher DEK-Matrix berechneten Wert -0.353 und scheint unserer Plausibilitätsbetrachtung am Anfang dieses Abschnitts zu widersprechen.

Der Widerspruch löst sich auf, wenn wir beachten, daß bei der obigen Abschätzung der 'exakte' Wert von $S_{el}(Q)$ benutzt wurde. Dies ist aber nur dann gerechtfertigt, wenn die von uns verwendete DEK-Matrix auch die Summenregel (7.51) 'exakt' erfüllt. Im nächsten Abschnitt werden wir aber zeigen, daß die Summenregel bei unseren Rechnungen nur sehr schlecht erfüllt ist. So ergibt sich für $S_{el}(Q)$ bei Verwendung der 177×177 DEK-Matrix ein Wert, der etwa 50 mal kleiner ist als der Wert (8.33). Wir vermuten, daß hier wieder die geringe Zahl der Bänder eine Rolle spielt. Um im Rahmen unseres 4-Bandmodells konsistent zu bleiben, müssen wir daher statt des Wertes (8.33)

den Wert

$$(8.34) \quad S_{el}(Q_0) = -\frac{1}{50} \cdot 0.01$$

in die obigen Abschätzungen einsetzen. Damit ergibt sich eine wesentlich kleinere Korrektur ($\approx 1\%$) zur Phononfrequenz $\omega_E^2(q)$

Auf Grund der vorangehenden Konvergenzbetrachtungen glauben wir, daß die von uns verwendeten DEK-Matrizen (87×87 und 117×117) im Rahmen des 4-Bandmodells groß genug sind, um sowohl das Abschirmproblem als auch die Auswirkungen der $\frac{1}{r}$ -Singularität des Elektron-Ion-Potential ausreichend zu erfassen. Andererseits wird man bei einer vollständigen Berücksichtigung der höheren Bänder wesentlich mehr Gittervektoren in der Fourierentwicklung mitnehmen müssen.

8.4.3 DIE SUMMENREGEL

Im vorigen Abschnitt wurde die Summenregel (siehe Kap. 7.3)

$$(8.36) \quad S_{el}(Q) \frac{Q_\alpha}{|Q|} = \sum_{Q' \neq 0} \{ \kappa'(Q, Q') - \delta_{Q, Q'} \} \frac{Q'_\alpha}{|Q'|} S_{ion}(Q')$$

dazu benutzt, die Größenordnung der Fourierrestsummen abzuschätzen. Dabei wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese Summenregel in unserem 4-Bandmodell nur sehr schlecht erfüllt ist.

In Tab. 12 finden sich die Werte von $S_{el}(Q)$, welche sich durch Berechnung der rechten Seite von (8.36) bei Verwendung der 117×117 DEK-Matrix ergeben. Da S_{el} kubische Symmetrie besitzt, sind nur die Repräsentanten der kubischen Schalen angegeben. Beim Vergleich der Werte aus Tab. 12 mit den Matrixelementen (siehe Abb. 17 und 18, und auch Gl. (8.31))

stellt man fest, daß lediglich bei der ersten kubischen Schale die Größenordnung des wahren Fourierkoeffizienten ($S_{ee} \times 10^{-2}$) richtig wiedergegeben wird. Bei der 10. kubischen Schale ergibt sich ein um etwa den Faktor 50 zu kleiner Wert. Man beachte, daß die Berücksichtigung der höheren Bänder in der Näherung freier Elektronen zusätzliche Beiträge von mindestens derselben Größenordnung liefert wie die Werte des 4-Bandmodells. Dabei zeigen allerdings die Vorzeichenwechsel an, daß diese Approximation sehr schlecht ist.

Nr.	Q [a.u.]	Q	$S_{ee}(Q)$	
			a	b
1	1.342	1 0-1	0.02079	0.04764
2	1.899	0 0 2	-0.00158	0.00055
3	2.326	1 1-2	-0.00157	-0.00291
4	2.685	2 0-2	-0.00120	-0.00196
5	3.002	1 0-3	-0.000906	0.000021
6	3.289	2 2 2	-0.000675	-0.000312
7	3.552	3 2 1	-0.000523	0.000486
8	3.798	0 0 4	-0.000390	0.00203
9	4.028	3 0 3	-0.000325	0.00154
10	4.453	3 3 2	-0.000235	0.00129

Tab. 12 Summenregel für 177*177 DEK-Matrix,
a: ohne höhere Bänder
b: mit höheren Bändern

8.4.4 DER GRENZFALL $q \rightarrow 0$

Um zu prüfen, ob sich die geringe Zahl der Bänder auch im langwelligen Grenzfall bemerkbar macht, wurden die Phononfrequenzen in den Punkten $q=0.1$ und $q=0.2$ (in Einheiten von $\frac{2\pi}{a}$) auf der Δ -Richtung berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tab.13 angegeben.

ω^2	$q=0.1$	$q=0.2$
ω_{Exp}^2	0.00743	0.02972
$\omega_c^2 - 1$	-0.01167	-0.04668
ω_{E+1}^2 : Soll	0.0191	0.0764
ω_{E+1}^2 : Ist	0.0145	0.0623
ω_1^2	0.0168	0.0708
ω_2^2	-0.0023	-0.0085

Longitudinal

	$q=0.1$	$q=0.2$
ω_{Exp}^2	0.00573	0.0229
ω_c^2	0.00583	0.0233
ω_E^2 : Soll	-0.00010	-0.0004
ω_E^2 : Ist	-0.00641	-0.0258
—	—	—
—	—	—

Transversal

Tab. 13 Phononfrequenzen für $q=0.1$ und $q=0.2$ [$\frac{2\pi}{a}$]
in Richtung Δ , 177 $\times$ 177 DEK-Matrix,
 ω^2 in Einheiten der Plasmafrequenz

Die experimentellen Werte wurden aus dem von Nash und Smith [80] gemessenen elastischen Konstanten (extrapoliert auf den absoluten Nullpunkt) berechnet. Der 'Sollwert' ist gegeben durch

$$\omega_{E, \text{soll}}^2 = \omega_{Exp}^2 - \omega_c^2$$

während ω_1^2 und ω_2^2 eine Aufspaltung von ω_{E+1}^2 in makroskopischen (ω_1^2) und mikroskopischen Anteil (ω_2^2) darstellen (siehe Gl.(8.15)).

Betrachten wir zunächst die longitudinalen Frequenzen. Es fällt auf, daß der 'Sollwert' durch unsere Rechnungen relativ gut wiedergegeben wird: 10 % Abweichung bei $q=0.1$ und 20 % bei $q=0.2$. Dieses Ergebnis ist wesentlich besser als bei q an der Zonengrenze, was darauf hindeutet, daß hier die höheren Bänder keine so große Rolle spielen. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der überwiegende Teil von ω_E^2 makroskopischer Natur

ist ($\omega_1^1 \gg \omega_2^2$), d.h. im wesentlichen von der makroskopischen DEK $\epsilon_M(\eta)$ verursacht wird, in welcher die lokalen Feldkorrekturen wirklich nur 'Korrekturen' darstellen. Das korrespondiert mit der Tatsache, daß die longitudinalen Phononmoden im Grenzfall langer Wellen mit Volumenänderungen verbunden sind und daher die Kompressibilität bestimmen.

Im Gegensatz dazu werden die transversalen Phononfrequenzen sehr schlecht wiedergegeben. Die Werte für ω_E^2 sind um den Faktor 60 zu groß. Allerdings muß man dabei berücksichtigen, daß hier der Elektron-Phononanteil nur etwa 0.2 bzw. 2 % des experimentellen Wertes beträgt, sodaß der durch das Experiment bestimmte, 'Sollwert' wahrscheinlich sehr ungenau ist. Selbst wenn man jedoch in den 'Sollwert' einen Faktor 10 einrechnet, erweist sich der 'Istwert' immer noch als viel zu groß. Wir glauben, daß auch hier wieder die geringe Zahl der Leitungsbänder eine Rolle spielt.

Für den Grenzfall langer Wellen ergibt sich demnach folgender Sachverhalt: während die transversalen Frequenzen vollkommen verkehrt wiedergegeben werden, sind die Ergebnisse für die longitudinalen Frequenzen relativ gut, da sie im wesentlichen von der makroskopischen DEK bestimmt werden. Bei einer Bewertung dieser Ergebnisse sollte man aber berücksichtigen, daß die makroskopische DEK bereits durch sehr einfache Modelle, z.B. die Näherung freier Elektronen, dargestellt werden kann, während bei den transversalen Frequenzen der Elektron-Phonon-Anteil nur einen sehr geringen Anteil darstellt.

8.5 KONSEQUENZEN

Unsere numerischen Ergebnisse deuten an, daß die von uns exakt berücksichtigten vier Leitungsbänder zur Berechnung des Phonon-spektrums - mit Ausnahme der longitudinalen Frequenzen im Grenzfall langer Wellen - nicht ausreichen und daß auch die Berücksichtigung der höheren Bänder in der Näherung freier Elektronen keine Verbesserung erbringt. Um Übereinstimmung mit den Experimenten zu erreichen, wird daher eine bessere Darstellung der höheren Bänder unerlässlich sein.

Eine Abschätzung ergibt die Zahl von $\frac{1}{2} n^3$ Bändern, wenn man im ausgedehnten Zonenschema eine Kugel vom Radius $n \cdot k_F$ überdecken will. Der entsprechende Energiebereich ist durch

$$0 \leq E \leq \frac{m}{m^*} (n k_F)^2 \quad [\text{Rydberg}]$$

gegeben, wobei $E=0$ der Γ -Punkt des Leitungsbandes ist. Da bei Lithium die Hauptbeiträge zur dynamischen Matrix aus einem Bereich der Größenordnung $n \lesssim 3-4$ kommen, ist die Mindestzahl der Bänder durch ca. 13 gegeben, entsprechend etwa 2.5 Rydberg.

Eng mit der Frage nach der Zahl der zu berücksichtigenden Bänder ist die Frage nach der zweckmäßigsten Darstellung der dynamischen Matrix verknüpft. Während die Fourierdarstellung sich durch formale Einfachheit auszeichnet, wird die Blochdarstellung wahrscheinlich die bessere Konvergenz zeigen. Dies deutete sich bei der Abschätzung der Fourierrestsummen an.

ANHANG 1 ZUR LCAO - ENTWICKLUNG

Zum Beweis der Relation (2.41/42) minimieren wir das Funktional

$$(A\ 1) \quad F = \sum_n \langle \Phi_n - g_n | \Phi_n - g_n \rangle + \sum_{n,n'} \lambda_{n,n'} \langle g_n | g_{n'} \rangle ,$$

bei dem die Nebenbedingung (2.40) durch die Lagrangeparameter $\lambda_{n,n'}$ berücksichtigt wird. Den Wellenvektor k lassen wir zur Vereinfachung der Schreibweise weg. Mit Hilfe der Überlappmatrixen

$$(A\ 2) \quad \Delta_{\mu\nu} = \langle b_\mu | b_\nu \rangle \quad \text{und} \quad B_{\mu n} = \langle b_\mu | \Phi_n \rangle$$

schreibt sich (A 1) in der folgenden Matrixform:

$$(A\ 3) \quad F = \text{Spur}(1) - \text{Spur}(d^\dagger B) - \text{Spur}(B^\dagger d) \\ + \text{Spur}(d^\dagger \Delta \cdot d) + \text{Spur}(d^\dagger \cdot \Delta \cdot d \cdot \lambda)$$

Die Bedingung $\frac{\partial F}{\partial d^\dagger} = 0$ liefert das Gleichungssystem:

$$(A\ 4) \quad \begin{aligned} \Delta \cdot d \cdot (1 + \lambda) &= B \\ d^\dagger \cdot \Delta \cdot d &= 1 \end{aligned}$$

welches durch die Substitutionen

$$(A\ 5) \quad \beta = 1 + \lambda \quad ; \quad e := \Delta^{1/2} \cdot d \quad ; \quad A := \Delta^{-1/2} \cdot B$$

in das folgende Gleichungssystem übergeführt wird:

$$(A\ 6) \quad \begin{aligned} e \cdot \beta &= A \\ e^\dagger e &= 1 \end{aligned}$$

Zur Lösung von (A 6) machen wir den Ansatz

$$(A\ 7) \quad \beta = u^{-1} (A^\dagger A)^{1/2}$$

Hier ist U zunächst eine unbekannte Matrix. Aus (A 6) ergibt sich, daß U unitär sein muß. Außerdem gilt:

$$(A 8) \quad e = A \cdot (A^\dagger A)^{-1/2} U$$

Wir zeigen nun, daß nur die Matrix $U = 1$ den Ausdruck (A 3) minimal macht.

Setzt man (A 8) in (A 3) ein, so erhält man

$$(A 9) \quad F = \text{Spur} (1 - U^\dagger (A^\dagger A)^{1/2})$$

Sei nun $U^\dagger = 1 + \epsilon$. Wegen $U^\dagger U = 1$ gilt:

$$(A 10) \quad \epsilon + \epsilon^\dagger + \epsilon^\dagger \epsilon = \epsilon + \epsilon^\dagger + \epsilon \epsilon^\dagger = 0$$

Setzt man dies in (A 9) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \text{Spur} (U^\dagger (A^\dagger A)^{1/2}) &= \text{Spur} ((A^\dagger A)^{1/2}) + \text{Spur} (\epsilon (A^\dagger A)^{1/2}) \\ &= \text{Spur} ((A^\dagger A)^{1/2}) + \frac{1}{2} \text{Spur} ([\epsilon + \epsilon^\dagger] (A^\dagger A)^{1/2}) \\ (A 11) &= \text{Spur} ((A^\dagger A)^{1/2}) - \frac{1}{2} \text{Spur} (\epsilon^\dagger (A^\dagger A)^{1/2} \epsilon) \end{aligned}$$

Da der zweite Term in (A 11) positiv definit ist, wenn die Entwicklungsfunktionen $b_\mu(r)$ linear unabhängig sind, ist gezeigt, daß nur die Matrix $U = 1$ den Ausdruck (A 9) minimal macht.

ANHANG 2 ZUR LÖSUNG DER INTEGRALGLEICHUNG (7.76)

Wir wollen die folgende Aussage beweisen:

Wenn man die Integralgleichung (7.76) im Raum von endlich vielen Blochfunktionen $\phi_{n'k}$ löst (z.B. für die in dieser Arbeit berücksichtigten 4 Leitungsbänder) und annimmt, daß es für die gesuchten Matrixelemente

$$M_{nn'}^{(d)}(k) := \langle n|k+\alpha| V_{\text{eff}}^{(d)} | n'k \rangle$$

eine eindeutige Lösung gibt, so ist diese Lösung gegeben durch

$$(A12) \quad M_{nn'}^{(d)}(k) = \int \phi_{n'k+\alpha}(r)^\star \left\{ \int \mathcal{E}_\alpha^{-1(4)}(r,r') V_{\text{ion}}^{(d)}(r') d\tau' \right\} \phi_{n'k}(r) d\tau$$

Die Größe $\mathcal{E}_\alpha^{(4)}(r,r')$ erfüllt dabei die folgende Integralgleichung:

$$(A13) \quad \int \mathcal{E}_\alpha^{-1(4)}(r,r') \mathcal{E}_\alpha^{(4)}(r',r'') d\tau' = \delta_\alpha(r-r'')$$

mit

$$(A14) \quad \mathcal{E}_\alpha^{(4)}(r,r') = \delta(r-r') - \int \mathcal{V}(r-r'') P_\alpha^{(4)}(r'',r') d\tau''$$

und

$$(A15) \quad P_\alpha^{(4)}(r,r') = 2 \sum_{\substack{n,m=1 \\ k}}^4 \frac{f_{m'k+\alpha} - f_{m'k}}{E_{m'k+\alpha} - E_{m'k}} \left[\phi_{m'k+\alpha}(r) \phi_{m'k}(r')^\star \right] \times \left[\phi_{m'k+\alpha}(r')^\star \phi_{m'k}(r) \right]$$

Der obere Index (4) soll dabei andeuten, daß in der betreffenden Größe jeweils nur über die endlich vielen Bänder summiert wird.

Beweis:

Die Integralgleichung (7.76) lautet:

$$\begin{aligned}
 \langle n|k+q|V_{iou}^{(d)}|n'|k\rangle - M_{nn'}^{(d)}(k) = \\
 - 2 \sum_{m,m'}^4 \frac{f_{m|k'+q} - f_{m'|k'}}{E_{m|k'+q} - E_{m'|k'}} \sum_{\vec{R}} v(q+\vec{R}) \langle n|k+q|e^{i(q+\vec{R})\cdot r}|n'|k\rangle \\
 \times \langle m'|k'|e^{-i(q+\vec{R})\cdot r}|m|k'+q\rangle M_{mm'}^{(d)}(q)
 \end{aligned}
 \quad (A16)$$

Wir entwickeln $\varepsilon_{q1}^{(-1)}$ und $V_{iou}^{(d)}(r')$ in Fourierreihen. Mit (4.8/12) und

$$V_{iou}^{(d)}(r) = \sum_{q+\vec{R}} V_{iou}^{(d)}(q+\vec{R}) e^{i(q+\vec{R})\cdot r}$$

erhalten wir

$$(A17) \quad M_{nn'}^{(d)}(k) = \sum_{\vec{R}} \langle n|k+q|e^{i(q+\vec{R})\cdot r}|n'|k\rangle \sum_{\vec{R}'} \varepsilon_{(q+\vec{R}, q+\vec{R}')}^{(-1)} V_{iou}^{(d)}(q+\vec{R}')$$

Auf der linken Seite von (A16) erhalten wir damit:

$$\begin{aligned}
 \langle n|k+q|V_{iou}^{(d)}|n'|k\rangle - M_{nn'}^{(d)}(k) &= \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \langle n|k+q|e^{i(q+\vec{R})\cdot r}|n'|k\rangle \left\{ \delta_{\vec{R}\vec{R}'} - \varepsilon_{(q+\vec{R}, q+\vec{R}')}^{(-1)} V_{iou}^{(d)}(q+\vec{R}') \right\} \\
 &= - \sum_{\vec{R}} \langle n|k+q|e^{i(q+\vec{R})\cdot r}|n'|k\rangle v(q+\vec{R}) \sum_{\vec{R}'} P_{(q+\vec{R}, q+\vec{R}')}^{(d)} \varepsilon_{(q+\vec{R}, q+\vec{R}')}^{(-1)} V_{iou}^{(d)}(q+\vec{R}') \\
 &\quad 1 - \varepsilon^{(-1)} = -v P \varepsilon^{(-1)}
 \end{aligned}
 \quad (A18)$$

Die Transformation von (A15) in den Fourierraum und Einsetzen in (A18) ergibt gerade die rechte Seite von (A16). Damit ist die Aussage bewiesen.

- Anmerkung: 1. Die Entwicklung von $\varepsilon_{q1}^{(-1)}$ und $V_{iou}^{(d)}$ in Fourierreihen ist für den Beweis nicht notwendig. Man hätte auch alle auftretenden Integrale im Ortsraum auswerten können.
2. Setzt man die Lösung (A12) in die Gl. (7.74) ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 F_{dp}^{(\beta)}(q) &= N V_{iou}^{(d)} \cdot P_{q1}^{(d)} \cdot \varepsilon_q^{(d)} \cdot V_{iou}^{(\beta)} \\
 &= N V_{iou}^{(d)} \cdot v^{-1} \cdot \varepsilon_q^{(-1)} \cdot V_{iou}^{(\beta)}
 \end{aligned}$$

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 S. L. Adler, Phys. Rev. 126, 413 (1962)
- 2 N. Wisser, Phys. Rev. 129, 62 (1963)
- 3 R. Becker, F. Sauter, Theorie der Elektrizität III, Teubner, Stuttgart (1969), siehe auch Ref. 1
- 4 E. Ehrenreich, M. H. Cohen, Phys. Rev. 115, 786 (1959)
- 5 L. Hedin, S. Lundquist, in: Solid State Physics, Vol.23, F.Seitz, D. Turnbull Hrsg, Academic Press Inc., New York (1969), S.2
- 6 S. K. Sinha, Phys. Rev. 177, 1256 (1969)
- 7 S. K. Sinha, R. P. Gupta, D. L. Price, Phys. Rev. Lett. 26, 1324 (1971)
- 8 W. R. Hanke, in: Proceedings of the International Conference on Phonons, M. A. Nusimovici Hrsg, Flammarion, Paris (1971), S. 294
- 9 W. R. Hanke, H. Bilz, in: Proceedings of the International Conference on Inelastic Scattering of Neutrons, International Atomic Energy Agency, Wien (1972), S. 3
- 10 A. Rauh, H. Bross, Z. f. Naturf. 26a, 1676 (1971)
- 11 R. A. Moore, J. P. Perdew and S. H. Vosko, zur Veröffentlichung eingereicht (1974)
- 12 J. P. Perdew, S. H. Vosko and R. A. Moore, zur Veröffentlichung eingereicht (1974)
- 13 W. R. Hanke, Phys. Rev. B8, 4591 (1973)
- 14 W. R. Hanke, Phys. Rev. B8, 4585 (1973)
- 15 A. D. E. Animalu, F. Bonsignori, V. Bortolani, Il Nuovo Cimento 44B, 159 (1966)
- 16 V. Bortolani, G. Pizzichini, Phys. Rev. Lett. 22, 840 (1969)
- 17 D. C. Wallace, Phys. Rev. 178, 900 (1969)
- 18 D. L. Price, K. S. Singwi, M. P. Tosi, Phys. Rev. B2, 2933 (1970)
- 19 P. L. Shrivastava, N. Mishra, Phys. Lett. 46A, 219 (1973)
- 20 C. M. Kachava, J. Phys. F3, 571 (1973)
- 21 M. Ono, J. Phys. Soc. Jap. 34, 26 (1973)
- 22 C.F. Liu, R. A. Moore, J. Phys. C, zur Veröffentlichung eingereicht (1974)
- 23 J. C. Slater, G. F. Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954)
- 24 G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. 160, 649 (1967)

- 25 G. Dresselhaus, M. H. Dresselhaus, Int. J. Quant. Chem. 1S, 595 (1967)
- 26 R. F. Egorov, B. I. Reser, V. P. Shirokovski, Phys. Stat. Solidi 26, 391 (1968)
- 27 B. I. Reser, V.P. Shirokovski, Phys. Stat. Solidi 38 , K135 (1970)
- 28 H. Bross, Z. Physik 243, 311 (1971)
- 29 G. Bohn, Dissertation, München (1970)
- 30 H. Bross, Phys. Kondens. Materie 3, 119 (1964)
- 31 H. Bross, G. Bohn, W. Schubö and H. Stöhr, Phys. Rev. B2, 3098 (1970)
- 32 G. H. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937)
- 33 G. H. Wannier, Rev. Mod. Phys. 34, 645 (1962)
- 34 W. Kohn, Phys. Rev. 115, 809 (1959)
- 35 E. I. Blount, in: Solid State Physics, Vol. 13, F. Seitz, D. Turnbull Hrsg, Academic Press Inc., New York (1962), S. 334
- 36 R. E. Turner, D. A. Goodings, Proc. Phys. Soc. 86, 87 (1965)
- 37 M. Kertész, G. Biczó, Phys. Stat. Solidi 60 , 249 (1973)
- 38 J. des Cloizeaux, Phys. Rev. 129A, 554 (1962), 135A, 685 (1964), 135A (1964) 698
- 39 H. Teichler, Phys. Stat. Solidi 43 , 307 (1971)
- 40 B. Lix, Phys. Stat. Solidi 44b, 411 (1971)
- 41 G. Kögel, Phys. Stat. Solidi 44b, 577 (1971)
- 42 E. Krüger, Phys. Stat. Solidi 52b, 215, 519 (1972)
- 43 H. Bross, R. Glocker, private Mitteilung (1973)
- 44 W. Kohn, Phys. Rev. B7, 4388 (1973)
- 45 siehe z.B. E. E. Lafon, R. C. Chaney and C. C. Lin, in: Computational Methods in Band Theory, F.N. Marous et al. Hrsg, Plenum Press, New York (1971)
- 46 E. E. Lafon and C. C. Lin, Phys. Rev. 152, 579 (1966)
- 47 P. O. Löwdin, Adv. Phys. 5, 1 (1956)
- 48 F. Herman, S. Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, New Jersey (1963)
- 49 P. Gombás, T. Szondi, Lösungen des vereinfachten Self-Consistent-Field, Budapest (1970)
- 50 J. M. Ziman, in: Solid State Physics, Vol. 26, F. Seitz, D. Turnbull Hrsg, Academic Press Inc., New York (1971), S. 1
- 51 P. O. Löwdin, J. Appl. Phys. 33, Suppl. 1, 251 (1962)

- 52 P. O. Löwdin, Int. J. Quant. Chem. 1S, 811 (1967)
- 53 H. W. Streitwolf, Gruppentheorie in der Festkörperphysik, Leipzig (1967)
- 54 V. Fock und M. J. Petrashen, Phys. Z. Sowjetunion 8, 547 (1935)
- 55 H. Jones, The Theory of Brillouin Zones and the Electronic States in Crystals, North Holland Publ.Co., Amsterdam (1960)
- 56 H. Bross and G. Bohn, Phys. Stat. Solidi 20, 277 (1967)
- 57 P. N. Keating, Phys. Rev. 175, 1171 (1968)
- 58 H. Bross, Z. Physik 215, 485 (1968)
- 59 J. Lindhard, Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.- Fys. Medd. 28, 8 (1954)
- 60 J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. (London) A 243, 336 (1958)
- 61 L. M. Falicov, V. Heine, Adv. Phys. 10, 57 (1961)
- 62 D. J. W. Geldart, S. H. Vosko, Canad. J. Phys. 44, 2137 (1966)
- 63 K. S. Singwi, A. Sjölander, M. P. Tosi, R. H. Land, Phys. Rev. B1, 1044 (1970)
- 64 P. Nozière, Theory of Interacting Fermi Systems, W. A. Benjamin, New York (1964)
- 65 R. Pick, M. H. Cohen and R. M. Martin, Phys. Rev. B1, 910 (1970)
- 66 H. Roth-Seefrid, H. Bross, wird veröffentlicht
- 67 E. Marschall, Private Mitteilung (1973)
- 68 M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press, London (1954)
- 69 S. H. Vosko, Phys. Lett. 13, 97 (1964)
- 70 L. J. Sham, Phys. Rev. 188, 1431 (1969)
- 71 S. H. Vosko, R. Taylor, G. H. Keech, Canad. J. Phys. 43, 1187 (1965)
- 72 W. A. Harrison, Pseudopotentials in the Theory of Metals, Benjamin, New York (1966)
- 73 B. J. Austin, V. Heine, L. J. Sham, Phys. Rev. 127, 276 (1962)
- 74 H. Bross, Phys. Lett. 13, 15 (1964), 25A, 17 (1967)
- 75 W. Glaser, Diplomarbeit, München 1968
- 76 H. Merkel, Diplomarbeit, München 1969
- 77 H.G. Smith, G. Dolling, R.M. Nicklow, P.R. Vijayaraghavan, M.K. Wilkinson, in: Neutron Inelastic Scattering, Vol. I, International Atomic Energy Agency, Wien (1968)
- 78 siehe z. B. Ref. 21, 68, 72
- 79 zur Diskussion diese Frage siehe z. B. Ref. 22
- 80 H. C. Nash, C. S. Smith, J. Chem. Phys. Solids 9, 113 (1959)

- 81 L.J. Sham, Phys. Rev. B6, 3584 (1972)
- 82 E. Hayoshi and M. Shimizu, J. Phys. Soc. Jap. 26,
1396 (1969)
- 83 W.E. Hanke, Diplomarbeit, München 1970
- 84 H. Bross, Sept. 68, unveröffentlicht
- 85 L.J. Sham, Proc. Roy. Soc. A 283, 33 (1965)
- 86 H. Bross, private Mitteilung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Bross für die Anregung zu dieser Arbeit, für viele hilfreiche Diskussionen und für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Außerdem danke ich

- Herrn Prof. Dr. R.A. Moore und Herrn Diplomphysiker G. Schulze für wertvolle Hinweise
- Herrn Diplomphysiker E. Marschall für die Überlassung des Programms zur Energieinterpolation
- dem Leibniz-Rechenzentrum
- Herrn Dr.H. Stöhr für die Beratung in numerischen Fragen
- Herrn Dr.G. Bohn dafür, daß er die Ergebnisse seiner Dissertation zur Verfügung stellte

Lebenslauf

Harald Roth-Seefrid

geb. am 5. Januar 1944 in Klagenfurt

Eltern: Versicherungskaufmann Helm Roth-Seefrid und Anneliese,
geb. Focke

1950 - 1951	Volksschulbesuch in München
1951 - 1953	Volksschulbesuch in Köln
1953 - 1957	Besuch des Friedrich-Wilhelm-Gymnasiums in Köln
1957 - 1963	Besuch des Ludwigsgymnasiums in Saarbrücken
1.3.1963	Abitur
1963 - 1965	Physikstudium an der Universität München
1965 - 1966	Physikstudium an der Universität von Grenoble (Frankreich)
1966 - 1970	Physikstudium an der Universität München Diplomarbeit mit dem Thema: 'Polaritonen im Ionenkristall und ihre Wechselwirkung mit angeregten Kernzuständen' bei Prof. Dr. H. Bross
6.2.1970	Diplomhauptprüfung
Seit April 1970	bei Prof. Dr. H. Bross tätig, seit September 1971 als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten.

